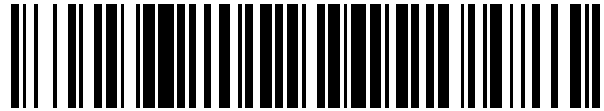


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 440**

51 Int. Cl.:

B32B 27/36 (2006.01)
B29C 47/08 (2006.01)
B29C 55/14 (2006.01)
B29C 61/06 (2006.01)
B29K 67/00 (2006.01)
B29K 105/02 (2006.01)
B29L 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2010 E 10786265 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2441582**

54 Título: **Película de poliéster termorretráctil porosa y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

12.06.2009 JP 2009140834
21.08.2009 JP 2009191788
21.08.2009 JP 2009191789
26.08.2009 WO PCT/JP2009/064827

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2014

73 Titular/es:

TOYOBO CO., LTD (100.0%)
2-8, Dojima Hama 2-chome, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-8230, JP

72 Inventor/es:

YAMAMOTO SHIGETOMO;
HARUTA MASAYUKI;
MUKOYAMA YUKINOBU y
IWASAKI MASAKAZU

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 523 440 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Película de poliéster termorretráctil porosa y procedimiento para su producción.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una película de poliéster termorretráctil porosa, particularmente a una película de poliéster termorretráctil adecuada para etiquetas. Más en detalle, la invención se refiere a una película de poliéster termorretráctil porosa para etiquetas de botellas de PET, que es fácil de desprender a lo largo de las perforaciones como una etiqueta cuando la etiqueta se despegue de una botella de PET, es fácil de ser separada por el agua cuando la etiqueta se despegue de una botella de PET, apenas causa problemas en el procesamiento de impresión atribuido a una resistencia mecánica insuficiente en la dirección de flujo de un aparato de formación de la película (la dirección ortogonal a la dirección principal de retracción, que es la dirección longitudinal de la película), y tiene excelentes propiedades de acabado por contracción.

Técnica de antecedentes

15 Como película termorretráctil, en particular una película termorretráctil para una etiqueta en una parte del cuerpo de la botella, se utilizan principalmente películas que incluyen poli(cloruro de vinilo), poliestireno, o similares. Sin embargo, con respecto al poli(cloruro de vinilo), en estos años, la generación de gas cloro en el momento de la incineración para la eliminación se convierte en un problema, y con respecto a poliestireno, existe un problema de que la impresión es difícil, y han llamado la atención películas de poliéster termorretráctil casi exentas de estos problemas. Sin embargo, con respecto a la película de poliéster termorretráctil convencional, ya que casi ningún estiramiento se lleva a cabo en la dirección longitudinal, ortogonal a la dirección principal de contracción, en el caso

20 en el que se contraiga y se recubra en una botella de PET o similar como una etiqueta, existe el defecto de que una etiqueta no se puede desprender bien a lo largo de las perforaciones (en otras palabras, la mala propiedad de desprendimiento por las perforaciones). Además, una película de poliéster tiene una densidad relativa de aproximadamente 1,4 y existe el problema de que la película es difícil de ser separada de una botella mediante separación por gravedad en el agua cuando la película se utiliza como una etiqueta.

25 Por lo tanto, se ha investigado una película de poliéster termorretráctil porosa con el fin de mejorar la propiedad de desprendimiento por las perforaciones de la película de poliéster termorretráctil y también para ajustar la densidad relativa de la película de poliéster termorretráctil a menos de 1,00. Se propone un método en el que una resina termoplástica incompatible se mezcla en la materia prima principal de la película de poliéster termorretráctil (Documento de Patente 1).

30 Documento de Patente 1: Publicación de Patente Japonesa No Examinada N° 2002-366312

El documento EP 1340609 A2 describe una película de poliéster termorretráctil que comprende una capa que tiene poros.

Compendio de la invención

Problemas a resolver por la invención

35 De acuerdo con el método en el que una resina termoplástica incompatible con poliéster se mezcla en la materia prima principal de la película de poliéster termorretráctil según se describe en el Documento de Patente 1, una película de poliéster termorretráctil porosa se puede producir mezclando una resina termoplástica incompatible con poliéster en la materia prima principal y la densidad relativa se puede ajustar a menos de 1,00 mediante el aumento de la relación de la resina termoplástica incompatible con poliéster.

40 Sin embargo, en el caso de un estiramiento uniaxial en la dirección en anchura, que es un método común para la producción de una película de poliéster termorretráctil, el estiramiento uniaxial tiene que ser realizado a una relación de estirado tan alta como para formar poros suficientes para ajustar la densidad relativa específica a menos de 1,00, y aunque el contenido en poros en la película llega a ser elevado, se reduce la resistencia mecánica de la película en la dirección de flujo de un aparato de formación de la película (dirección longitudinal de la película) y resulta la aparición del problema de que la película no puede soportar la fuerza de tracción aplicada a la película en la dirección de flujo de un aparato de formación de la película en el momento de proceso de impresión, y en algunos casos se puede generar una rotura o similar. Además, la productividad es limitada en el caso del estiramiento uniaxial en la dirección en anchura y no es posible una producción eficiente de una película de poliéster termorretráctil.

50 De acuerdo con el método en el que una resina termoplástica incompatibles se mezcla en la materia prima principal de la película de poliéster termorretráctil tal como el Documento de Patente 1, aunque la propiedad de desprendimiento por las perforaciones de la película de poliéster termorretráctil se mejora en cierta medida si una

pequeña cantidad de la resina termoplástica incompatible se añade en la materia prima principal de la película de poliéster termorretráctil, no se puede decir necesariamente que se obtenga una película de poliéster termorretráctil con la suficiente propiedad de desprendimiento por las perforaciones por el estiramiento uniaxial en la dirección en anchura, lo cual es un método común para la producción de una película de poliéster termorretráctil. Por otro lado, se puede suponer añadir en gran cantidad la resina termoplástica incompatible en la materia prima principal de la película de poliéster termorretráctil; sin embargo, aunque la propiedad de desprendimiento por las perforaciones de la película de poliéster termorretráctil se mejora, la película se vuelve deficiente en el uso práctico debido a la considerable disminución de la resistencia mecánica en una capa porosa.

Además, la película obtenida tiene meramente una capa porosa en la que una resina termoplástica incompatible con una resina de poliéster se mezcla en la materia prima principal de la película de poliéster termorretráctil con el fin de mejorar la propiedad de desprendimiento por las perforaciones y, por lo tanto, también existe el problema de que es difícil obtener suficiente resistencia en el momento de adhesivo disolvente de las películas entre sí cuando la película se utiliza como una etiqueta de una botella de PET o similar.

Un objeto de la invención es resolver los problemas que tiene la película de poliéster termorretráctil porosa convencional, y proporcionar una película de poliéster termorretráctil porosa con una productividad mejorada, que tenga una densidad relativa específica menor que la del agua y que apenas cause problemas en el procesamiento de la impresión atribuidos a una insuficiente resistencia mecánica en la dirección longitudinal. Además, otro objeto de la invención es proporcionar una película de poliéster termorretráctil porosa con una buena propiedad de desprendimiento por las perforaciones y resistencia mecánica, y también una buena resistencia adhesiva a los disolventes de las películas entre sí en el momento de la producción de una etiqueta.

Soluciones a los problemas

Los autores de la invención han hecho un estudio profundo para resolver los problemas mencionados anteriormente y, como resultado, finalmente han completado la invención. Es decir, la invención está configurada de la siguiente manera.

1. Una película de poliéster termorretráctil porosa que comprende al menos dos capas, de las cuales al menos una capa es una capa de resina de poliéster que contiene una resina de poliolefina cíclica y porosa, satisfaciendo la película de poliéster termorretráctil porosa los siguientes requisitos (1) a (4):

(1) la termocontracción en la dirección principal de contracción es 40% o más y 80% o menos cuando se trata en agua caliente a una temperatura de tratamiento de 90 °C durante un tiempo de tratamiento de 10 segundos;

(2) la termocontracción en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción es 2% o más y 4% o menos cuando se está tratando en agua caliente a una temperatura de tratamiento de 80 °C durante un tiempo de tratamiento de 10 segundos;

(3) la densidad relativa es inferior a 1,00; y

(4) el índice de rotura inicial, que es el número de roturas que se produjo en el momento de 5% de tracción, medido mediante la repetición de un ensayo de tracción 10 veces en la dirección longitudinal al tiempo que se establece una distancia entre portaherramientas de 100 mm, y usando un medidor de tracción después del envejecimiento en una atmósfera de 30 °C y una humedad relativa del 85% durante 672 horas es de 4 veces o menor.

2. Una película de poliéster termorretráctil porosa que comprende al menos una capa de una capa de resina de poliéster que contiene una resina de poliolefina cíclica y que tiene poros, y una capa que tiene no tiene poro laminado alguno sobre la capa porosa, satisfaciendo la película de poliéster termorretráctil porosa los siguientes requisitos (1) a (3), (5) y (6):

(1) la termocontracción en la dirección principal de contracción es 40% o más y 80% o menos cuando se trata en agua caliente a una temperatura de tratamiento de 90 °C durante un tiempo de tratamiento de 10 segundos;

(2) la termocontracción en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción es 2% o más y 4% o menos cuando se está tratando en agua caliente a una temperatura de tratamiento de 80 °C durante un tiempo de tratamiento de 10 segundos;

(3) la densidad relativa específica es inferior a 1,00;

(5) la resistencia a la propagación del desprendimiento en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción después de un 10% de contracción en la dirección principal de contracción es de 100 mN o superior y de 500 mN o inferior y/o la resistencia al desgarre en ángulo recto es 100 N/mm o superior y 300 N/mm o inferior; y

(6) la resistencia adhesiva a los disolventes es 4N/15 mm de anchura o superior y 10 N/15 mm de anchura o

inferior.

3. La película de poliéster termorretráctil porosa tal como se hace referencia en 1 ó 2, en donde el valor medio de la altura del poro en una sección transversal cortada en la dirección en anchura en una posición arbitraria es 2,0 μm o superior.

5 4. La película de poliéster termorretráctil porosa tal como se hace referencia en 1 ó 2, en donde el valor máximo del esfuerzo de termocontracción en aire caliente a 90 °C es 10 MPa o inferior.

10 5. La película de poliéster termorretráctil porosa tal como se hace referencia en 1 ó 2, en donde un contenido de la resina de poliolefina cíclica como un componente esencial es de 5 a 20% en masa en todo el peso de la película y un contenido total de resinas incompatibles con una resina de poliéster es de 10 a 20% en masa en todo el peso de la película.

6. La película de poliéster termorretráctil porosa tal como se hace referencia en 1 ó 2, en donde la película tiene al menos una capa de una capa que contiene óxido de titanio.

7. La película de poliéster termorretráctil porosa tal como se hace referencia en 1, en donde la resistencia adhesiva a los disolventes es 4N/15 mm de anchura o superior y 10 N/15 mm de anchura o inferior.

15 8. Un procedimiento para producir una película de poliéster termorretráctil porosa que comprende al menos dos capas, de las cuales al menos una capa es una capa de resina de poliéster que contiene una resina de poliolefina cíclica y que tiene poros, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas (a) a (e).

(a) una etapa de estirado longitudinal de estirar una película no estirada a una temperatura de 75 °C o superior y 100 °C o inferior en 1,1 veces o más y 1,8 veces o menos en la dirección longitudinal;

20 (b) una etapa de tratamiento térmico intermedia de tratar térmicamente la película después del estiramiento longitudinal a una temperatura de 110 °C o superior y 150 °C o inferior durante 5 segundos o más y 30 segundos o menos en un estado de sostener ambos extremos en la dirección en anchura mediante clips en una rama tensora;

25 (c) una etapa de enfriamiento positivo de enfriar positivamente la película después del tratamiento térmico intermedio hasta que la temperatura de la superficie se convierte en una temperatura de 70 °C o superior a 90 °C o inferior;

(d) una etapa de estiramiento transversal de estirar la película después del enfriamiento positivo a una temperatura de 65 °C o superior a 85 °C o inferior en 3,5 veces o más y 5,0 veces o menos en la dirección en anchura; y

30 (e) una etapa de tratamiento térmico final de tratar térmicamente la película después del estiramiento transversal a una temperatura de 80 °C o superior y 100 °C o inferior durante 5 segundos o más y 30 segundos o menos en un estado de sostener ambos extremos en la dirección en anchura mediante clips en una rama tensora.

9. El procedimiento para producir una película de poliéster termorretráctil porosa tal como se hace referencia en 8, que comprende, además, la siguiente etapa (f):

35 (f) una etapa de extrusión de descargar una resina fundida en condiciones que una velocidad de cizalla de un flujo de polímero en las boquillas en el momento de la obtención de la película no estirada es 100 s⁻¹ o superior y una relación de estiramiento es 12 o superior.

Efectos de la invención

40 De acuerdo con la invención, se hace posible añadir poros con una altura elevada en una película, para ajustar la densidad relativa a menos de 1,00, y para proporcionar una película de poliéster termorretráctil porosa que tiene una alta resistencia en la dirección de flujo de la máquina, apenas provoca un problema de rotura en la fuerza de tracción en la dirección longitudinal de la película recibida en el momento de la impresión, y es por tanto resistente.

45 Además, la película de poliéster termorretráctil porosa de la invención tiene baja tensión de contracción térmica al tiempo que mantiene una alta propiedad contráctil en la dirección en anchura, que es la dirección principal de contracción y, por lo tanto, es excelente en propiedades de acabado de contracción en el momento de procesar la película para formar una etiqueta. Además, en las condiciones de producción en donde la velocidad de cizalla del flujo de polímero en las matrices y la relación de estiramiento son altos en el momento de obtener una película no estirada, convencionalmente, el diámetro de dispersión (se refiere a la altura del poro) de una resina incompatible con una resina de poliéster y poliéster se vuelve pequeño y, por lo tanto, se hace difícil formar poros con altura elevada en el momento del estiramiento; sin embargo, en la invención, se hace posible producir de manera eficiente poros con una elevada altura, incluso en las condiciones de producción en las que la velocidad de cizalla del flujo de polímero en las boquillas y la relación de estiramiento son altas y ajustar fácilmente la densidad relativa a menos

50

de 1,00 mediante el uso de una resina de poliolefina cíclica con alta viscosidad y una alta rigidez, con el fin de no hacer pequeño el diámetro de dispersión de una resina incompatible con el poliéster en la película no estirada. Por consiguiente, se facilita la separación por gravedad de la película utilizada como una etiqueta de una botella de PET en el agua.

5 Además, de acuerdo con la invención, poros con elevada altura pueden estar contenidos en la película y, debido a la presencia de la capa porosa, se exhibe una excelente propiedad de desprendimiento por las perforaciones y, además de ello, la película está provista de una excelente capacidad de adherencia a los disolventes y resistencia mecánica mediante la laminación de una capa adhesiva los disolventes exenta de poros en la capa porosa.

10 La película de poliéster termorretráctil porosa de la invención tiene una propiedad protectora frente a la luz sin ser impresa ni procesada (por supuesto, la propiedad protectora frente a la luz se puede aumentar aún más al ser impresa o procesada) y también una excelente capacidad de adherencia a los disolventes y, por lo tanto, la película se puede utilizar preferentemente como diversos tipos de etiquetas de revestimiento tales como etiquetas para botellas de PET o similares.

Breve descripción de los dibujos

15 [Fig. 1] Un dibujo esquemático que representa una muestra para la medición de la tensión de contracción térmica.

[Fig. 2] Un dibujo esquemático que muestra un ejemplo (ejemplo de una película con una estructura de tres capas de materiales de dos tipos) de una sección transversal de una película para mostrar la posición de la medición de la altura de los poros.

20 [Fig. 3] Un dibujo esquemático que representa una muestra para medir el número de roturas iniciales mediante un ensayo de tracción.

[Fig. 4] Un dibujo esquemático que representa una muestra para la medición de la resistencia al desgarre en ángulo recto.

Modo de llevar a cabo la invención

En lo que sigue se describirán específicamente las realizaciones de la presente invención.

25 En relación con la película de poliéster termorretráctil de la invención, su película no estirada se puede obtener extruyendo en masa fundida un poliéster compuesto de un componente ácido dicarboxílico y un componente de glicol polihídrico mediante una extrusora y formando una película al enfriar el producto extrudido con un rodillo de refrigeración conductivo (un rodillo de colada o similares).

30 En el momento de la extrusión, con el fin de proveer a la película, según sea necesario, de la propiedad de contracción térmica, es preferible extrudir un poliéster copolímero solo o una pluralidad de poliésteres (poliésteres u homopoliésteres copolímeros) al tiempo que se mezcla. Es decir, la película contiene una unidad base (una unidad cristalina de poli(tereftalato de etileno) o similar) y un segundo componente alcohol que es diferente del componente de glicol polihídrico (componente etilenglicol o similar) que constituyen la unidad base y que proporciona un carácter amorfo a la película. Un componente ácido principal que constituye la unidad base es preferiblemente ácido tereftálico y un componente diol principal es preferiblemente etilenglicol. Además, el contenido del componente ácido y el componente diol de la invención representan contenidos del componente ácido y el componente diol al total de los poliésteres en el caso de que utilicen en combinación dos o más tipos de polímeros de poliéster. No importa que la inter-esterificación se lleve a cabo o no después de la mezclado.

40 Cuando se estira una película de poliéster que contiene el segundo componente alcohol distinto de etilenglicol, se puede obtener fácilmente una película de poliéster termorretráctil.

45 Los utilizables como el segundo componente alcohol para proporcionar un carácter amorfo son un componente diol y un componente trihídrico o más alcohol. Componentes diol incluyen alquilenglicoles tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 1,9-nonanodiol, y 1,10-decanodiol, alcoholes cíclicos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, éter-glicoles tales como dietilenglicol, trietilenglicol, polipropilenglicol, polioxitetrametilenglicol, y aducto de óxido de alquileo de compuesto de bisfenol o sus derivados, y diol dímero. Alcoholes trivalentes o más incluyen trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol y similares.

50 El poliéster tiene preferiblemente 14% en moles o más de la suma de al menos un monómero capaz de formar un componente amorfo en 100% en moles del componente alcohol polihídrico en la resina de poliéster completa, más preferiblemente 16% en moles o más, más preferiblemente 18% en moles o más. Aquí, como un monómero capaz de formar un componente amorfo, se pueden enumerar neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, y similares.

5 Los poliésteres mencionados anteriormente se pueden todos producir mediante polimerización por métodos convencionales. Por ejemplo, los poliésteres se pueden obtener por un método de esterificación directa que provoca una reacción directa de un ácido dicarboxílico y un diol y un método de interesterificación que provoca una reacción de un éster dimetilico del ácido dicarboxílico y un diol. La polimerización puede llevarse a cabo ya sea de una forma por tandas o de manera continua.

10 Además, con el fin de producir una excelente película de poliéster termorretráctil, especialmente en la propiedad acabado de contracción y para mejorar la propiedad de acabado de contracción, incluso a alta contracción térmica, la cantidad de componente neopentilglicol o ciclohexanodimetanol es preferiblemente 14% en moles o mayor, más preferiblemente 16% en moles o mayor, e incluso más preferiblemente 18% en moles o mayor en 100% en moles del componente alcohol polihídrico en la resina de poliéster completa, tal como se describió arriba. El límite superior del componente no está particularmente limitado; sin embargo, si la cantidad del componente es demasiado grande, la contracción térmica puede volverse excesivamente demasiado alta o la resistencia a la rotura de la película puede empeorar en algunos casos y, por lo tanto, es preferiblemente 40% en moles o menor, más preferiblemente 35% en moles o menor, e incluso más preferiblemente 30% en moles o menor.

15 Con el fin de satisfacer la propiedad de acabado por contracción, también es preferible ajustar el contenido de un elastómero de poliéster a 3% en masa o mayor. En esta memoria, el elastómero de poliéster es, por ejemplo, un copolímero de bloques de poliéster compuesto de un segmento de poliéster cristalino de alto punto de fusión (T_m 200 °C o mayor) y un segmento de polímero blando de bajo punto de fusión (T_m 80 °C o menor) con un peso molecular de 400 o mayor, preferiblemente de 400 a 800, y ejemplos de los mismos incluyen elastómeros de poliéster que utilizan una polilactona tal como poli- ϵ -caprolactona como el segmento de polímero blando de bajo punto de fusión. Además, la contracción en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción puede estar dentro de un intervalo adecuado y bajo ajustando el elastómero de poliéster en el intervalo arriba mencionado y combinándolo con un método de producción preferible y condiciones como se describe a continuación.

20

25 En un poliéster, es preferible que no contenga dioles lineales que tengan 8 o más átomos de carbono (por ejemplo, octanodiol, etc.) o alcoholes polihídricos de trihídricos o más (por ejemplo, trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerol, diglicerol, etc.). Una película de poliéster termorretráctil, obtenida mediante el uso de poliéster que contiene estos dioles o alcoholes polihídricos, tiende a disminuir de contracción térmica de la dirección principal de contracción.

30 Además, en un poliéster, es preferible que no contenga, en la medida de lo posible, dietilenglicol, trietilenglicol y polietilenglicol. En particular, el dietilenglicol tiende a estar presente, ya que es un componente subproducto en el momento de la polimerización de poliéster; sin embargo, el contenido de dietilenglicol es preferiblemente menor que 4% en moles en el poliéster a ser utilizado en la invención.

35 En la invención, con el fin de proveer a una película de la propiedad de protección frente a la luz mediante el ajuste de toda la transmitancia de luz de la película dentro de un intervalo bajo especificado, se añaden a la película partículas tales como partículas inorgánicas o partículas orgánicas en una cantidad de preferiblemente 0,1 a 20 % en masa y más preferiblemente de 1 a 15% en masa, basado en la masa de la película. En el caso en que el contenido de las partículas sea menor que 0,1% en masa, tiende a ser difícil obtener, por ejemplo, suficiente propiedad protectora frente a la luz y, por lo tanto, no es preferible. Por otro lado, si excede de 20% en masa, se reduce la resistencia de la película y la formación de la película tiende a ser difícil y, por lo tanto, no es preferible.

40 Las partículas pueden añadirse antes de la polimerización del poliéster, pero generalmente se añaden después de la polimerización del poliéster. Ejemplos de las partículas inorgánicas a añadir incluyen partículas inactivas conocidas de caolín, arcilla, carbonato de calcio, óxido de silicio, tereftalato de calcio, óxido de aluminio, óxido de titanio, fosfato de calcio, negro de carbono, etc.; compuestos orgánicos de alto punto de fusión insolubles en el momento de la formación en masa fundida de la película de resinas de poliéster; polímeros reticulados; y partículas internas formadas en los polímeros en el momento de producir un poliéster a partir de catalizadores de compuestos metálicos, por ejemplo compuestos de metales alcalinos y compuestos de metales alcalinotérreos que se utilizarán en el momento de la síntesis de un poliéster. Ante todo, se prefieren partículas de óxido de titanio desde el punto de vista de proporcionar eficazmente la propiedad de protección frente a la luz.

45

50 El diámetro medio de partícula de las partículas mencionadas anteriormente contenidas en la película está en un intervalo de 0,001 a 3,5 μm . Aquí, el diámetro medio de partícula de las partículas se mide por el método del Contador Coulter. El diámetro medio de partícula de las partículas es preferiblemente de 0,001 μm o mayor y 3,5 μm o menor, y más preferiblemente 0,005 μm o mayor y 3,0 μm o menor. Si el diámetro medio de partícula de las partículas es menor que 0,001 μm , se hace difícil obtener, por ejemplo, la propiedad de protección frente a la luz y, por lo tanto, no es preferible. Si el diámetro medio de partícula de las partículas es superior a 3,5 μm , la superficie de la película se convierte en inferior en suavidad y se puede producir una consecuencia inconveniente tal como falta de la impresión y no es, por tanto, preferible. El diámetro medio de partícula de las partículas de óxido de titanio de tipo anatasa es generalmente 2,0 μm o menor y el diámetro medio de partícula de las partículas de óxido de titanio tipo rutilo es generalmente 2,0 μm o mayor. Con el fin de proteger frente a la luz visible, es más eficaz el

55

diámetro medio de partícula de 2,0 a 3,0 μm y partículas de óxido de titanio de tipo rutilo tienen, en general, una mayor propiedad de protección que las partículas de óxido de titanio de tipo anatasa.

Las partículas de óxido de titanio se pueden clasificar en formas cristalinas; forma anatasa y forma rutilo. Ambas se utilizan para el amasado con plástico. La forma anatasa tiende a provocar un amarilleamiento o deterioro de las resinas por la luz solar directa o similar, y en el caso de uso al aire libre, la superficie de óxido de titanio es sometida, a menudo, a un tratamiento especial (con alúmina, sílice, compuestos orgánicos, etc.) o a menudo se selecciona la forma rutilo.

En la invención, con el fin de suprimir la densidad relativa de la capa porosa de la película a aproximadamente 0,6 y para ajustar la densidad relativa de toda la película a menos de 1,00, es preferible, por ejemplo, formar poros finos en el interior. Un método preferible es la obtención de poros mediante la mezclado en un poliéster de una resina termoplástica incompatible y estirar el producto resultante en al menos la dirección uniaxial. Sin embargo, en las condiciones de producción en las que la velocidad de cizalla del flujo de polímero en las matrices y la relación de estiramiento son altas, si la viscosidad de la masa fundida y la dureza de la resina incompatible con un poliéster es baja, el diámetro de la dispersión se vuelve pequeño en el momento del moldeo por extrusión y el número de poros formados en la película en el interior se vuelve insuficiente en la siguiente etapa de estiramiento. Por consiguiente, en las condiciones de producción en donde la velocidad de cizalla del flujo de polímero en las boquillas y la relación de estiramiento es alta, es preferible que la resina termoplástica incompatible con un poliéster tenga una alta viscosidad de fusión y dureza. De acuerdo con los resultados de experimentos llevados a cabo por los autores de la invención, se ha encontrado que una poliolefina cíclica es la más preferible en calidad de resina termoplástica incompatible con un poliéster. En relación con una poliolefina cíclica, se puede obtener una resina que tenga una alta viscosidad y una alta dureza aumentando el contenido de la poliolefina cíclica en la resina. Ejemplos específicos de la resina incompatible con un polímero distinto de las resinas anteriores incluyen resinas de poliolefina, resinas de poliestireno, resinas poliacrílicas, resinas de policarbonato, resinas de polisulfona y resinas de celulosa, y éstas pueden ser utilizadas en combinación con una olefina cíclica. Ante todo, a pesar de que las resinas de poliestireno por sí mismas tienen una baja viscosidad en estado fundido y, por lo tanto, no se puede decir que sean preferibles, las resinas tienen una buena compatibilidad con una poliolefina cíclica y se proporcionan con una alta viscosidad en estado fundido en uso combinado con una poliolefina cíclica y son, por lo tanto, preferibles.

El contenido de una resina incompatible con un poliéster está preferiblemente en un intervalo de 10 a 20% en masa en términos de película. Si el contenido de la resina incompatible es menor que 10% en masa, por ejemplo, el número de poros formados en la película en el interior se vuelve bajo y el efecto de reducir la densidad relativa tiende a ser insuficiente y, por lo tanto, no es preferible. Si el contenido de la resina incompatible excede de 20% en masa, por ejemplo, el amasado en la etapa de extrusión se vuelve desigual y se hace difícil obtener una película estable y, por lo tanto, no es preferible.

Ejemplos específicos de la poliolefina cíclica incluyen resinas termoplásticas que contienen (1) polímeros obtenidos mediante la hidrogenación de copolímeros de anillo abierto de olefinas cíclicas, en base a la necesidad; (2) (co)polímeros de adición de olefinas cíclicas; y (3) copolímeros aleatorios de olefinas cíclicas y α -olefinas tales como etileno y propileno; y también productos modificados por injerto, obtenidos al modificar (1) a (3) en ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados.

Ejemplos específicos de las poliolefinas cíclicas incluyen los que tienen norborneno como una estructura principal y sus derivados, los que tienen tetraciclododeceno (tetraciclo-3-dodeceno) como una estructura principal y sus derivados. Ejemplos de derivados de norborneno incluyen biciclohept-2-eno (2-norborneno) y sus derivados, 6-metilnorborneno, 6-etilnorborneno, 5-propilnorborneno, 6-n-butilnorborneno, 1-metilnorborneno, 7-metilnorborneno, 5,6 dimetilnorborneno, 5-fenilnorborneno y bencilnorborneno. Además, como una resina de norborneno, se puede utilizar preferiblemente TOPAS (nombre comercial registrado) fabricado por Polyplastics Co., Ltd. Por otro lado, ejemplos de los derivados de tetraciclododeceno incluyen 8-metiltetraciclo-3-dodeceno, 8-etiltetraciclo-3-dodeceno, y 5,10-dimetiltetraciclo-3-dodeceno. Además, como una resina de tetraciclododeceno, se pueden utilizar preferiblemente APEL (nombre comercial registrado) fabricado por Mitsui Chemicals Inc., ARTON (nombre comercial registrado) fabricado por JSR Co., Ltd., y Zeonor (nombre comercial registrado) y ZEONEX (nombre comercial registrado) fabricadas por Nippon Zeon Co., Ltd.

Una resina de poliolefina cíclica generalmente tiene una temperatura de transición vítrea de -20 a 400 $^{\circ}\text{C}$, y la resina de poliolefina cíclica a utilizar preferiblemente en la invención tiene una temperatura de transición vítrea de preferiblemente 100 a 230 $^{\circ}\text{C}$, y más preferiblemente de 150 a 200 $^{\circ}\text{C}$. Si la temperatura de transición vítrea es inferior a 100 $^{\circ}\text{C}$, la T_g puede ser, posiblemente, menor que la temperatura en el momento de estirar una película no estirada y la formación de espuma se vuelve dura en el momento del estiramiento de la película y, por lo tanto, no es preferible. Por otro lado, si T_g es mayor que 230 $^{\circ}\text{C}$, la mezclado uniforme con un polímero en una extrusora se hace difícil y las propiedades de las películas se convierten en desiguales y, por lo tanto, no es preferible.

La resina de poliolefina cíclica está contenida preferiblemente en 5 a 20% en masa, basada en la masa total de la película. Es decir, como se describe anteriormente, el peso de la totalidad de las resinas incompatibles con una resina de poliéster es preferiblemente de 10 a 20% en masa en todo el peso de la película, y significa que es preferible que la resina de poliolefina cíclica esté contenida en una cantidad de 5 a 20% en masa en la totalidad de la masa de película, y que se puede permitir que contenga otras resinas incompatibles con una resina de poliéster tal como una resina de poliestireno que se describe más adelante en una cantidad de 15% en masa o inferior en toda la masa de la película. En este sentido, significa que el contenido total de la resina, que incluye una resina de poliolefina cíclica e incompatible con una resina de poliéster, es preferiblemente 20% en masa o inferior, y que si el contenido de la resina de poliolefina cíclica es 10% en masa o más en la totalidad de la masa de la película, puede que no haya necesidad de que contenga una resina incompatible con una resina de poliéster que no sea la resina de poliolefina cíclica. Tal como se ha descrito antes, las resinas incompatibles con una resina de poliéster están contenidas en un peso de 10% en masa o más en todo el peso de la película debido a que la densidad relativa de la película se puede ajustar de forma fiable a menos de 1,00.

La resina de poliestireno se refiere a una resina termoplástica que contiene una estructura de poliestireno como un constituyente base, y ejemplos de la misma incluyen, además de homopolímeros tales como poliestireno atáctico, poliestireno sindiotáctico y poliestireno isotáctico, resinas modificadas que están injertadas o copolimerizadas en bloques con otros componentes, por ejemplo una resina de poliestireno resistente al impacto, una resina de éter de polifenileno modificada y similares, además, una mezcla con una resina termoplástica compatible con estas resinas de poliestireno, por ejemplo, éter de polifenileno.

En la preparación de una mezcla de polímeros obtenida por mezclado con la resina incompatible arriba descrita con poliéster, por ejemplo, virutas de cada una de las resinas se pueden mezclar y amasar en masa fundida dentro de una extrusora, a continuación, extrudir, o las obtenidas por el amasado previo de las dos resinas con una máquina amasadora se puede, además extrudir en masa fundida desde una extrusora. Además, se añade una resina de poliestireno en un proceso de polimerización de poliéster, y el chip, obtenido por agitación y dispersión, puede ser extrudido en masa fundida.

Es preferible proporcionar una capa A que no contenga sustancialmente poro alguno que no sea una capa B que contiene un gran número de poros en el interior de la película en la invención. Para hacer esta configuración, las materias primas A y B se cargan por separado a diferentes extrusoras, se funden, se pegan una a otra en un estado fundido antes de ser sometidas a una matriz en T o en la matriz, y se enfrían mediante un rodillo de enfriamiento conductivo (un rodillo de colada o similar) para formar una película (una película no estirada).

Es preferible que el estiramiento sea un estiramiento biaxial. Si el estiramiento es sólo un estiramiento uniaxial en la dirección en anchura, en el caso en el que la densidad relativa de la película se vuelva menor que 1,00, la resistencia mecánica en la dirección longitudinal se reduce y el resultado es una causa de la aparición de problemas en el procesamiento tal como impresión. Por lo tanto, con el fin de mantener la densidad relativa de la película en menos de 1,00 y la resistencia mecánica en la dirección longitudinal, es preferible estirar tanto en dirección longitudinal como en dirección en anchura. Además, es particularmente preferible proporcionar la capa B que contiene un gran número de poros como una capa intermedia en el interior de la película de la invención y la capa A que no contiene poro alguno como las dos capas superficiales. En este caso, es preferible que la capa A no contenga una resina incompatible como materia prima. Esto hace posible estar libre de poros en la capa A, para prevenir generar un enrollamiento indeseable, y para ser fácilmente propensa a la suavidad en la superficie de la película y, por consiguiente, la película se puede proporcionar con una capacidad de impresión mejorada y mantener la resistencia después de la impresión. Además, puesto que no hay poro alguno, la rigidez de la película no se reduce y ésta se convierte en excelente en la propiedad de fijación. Además, la formación de poros tiene una función de reducir la contracción, por lo que la alta contracción térmica se puede conseguir proporcionando una capa libre de poros.

Además, basado en la necesidad, se pueden añadir aditivos tales como un estabilizador, un agente colorante, un antioxidante, un agente antiespumante, un agente antiestático, un absorbente de ultravioleta, etc. Además, con el fin de mejorar la blancura de la película, se puede añadir un abrillantador fluorescente.

Como un catalizador de polimerización, se pueden utilizar diversos tipos de catalizadores comúnmente utilizados, y ejemplos de los mismos incluyen catalizadores a base de aluminio, catalizadores basados en titanio, catalizadores basados en antimonio, catalizadores basados en germanio, catalizadores basados en estaño, catalizadores basados en cobalto y catalizadores basados en manganeso; preferiblemente catalizadores basados en titanio (tetrabutoxido de titanio, etc.), catalizadores basados en antimonio (trioxido de antimonio, etc.), catalizadores basados en germanio (dióxido de germanio, etc.), y catalizadores basados en cobalto (acetato de cobalto, etc.).

La película de poliéster termorretráctil porosa de la invención se trata en agua caliente a 90 °C durante 10 segundos en un estado sin carga, y se calcula la contracción térmica en la dirección en anchura de la película calculado a partir de la longitud antes y después de la contracción de acuerdo con la ecuación: calor de contracción = ((longitud

antes de la contracción - longitud después de la contracción) / (longitud antes de la contracción) x 100 (%) es preferiblemente 40% o mayor y 80% o inferior. El límite inferior es más preferiblemente 55% o superior y, además, preferiblemente 60% o superior. El límite superior es más preferiblemente 75% o inferior y, además, preferiblemente 70% o inferior.

5 En el caso de que la contracción térmica en agua caliente en la dirección en anchura a 90 °C sea menor que 40%, se produce una contracción insuficiente de una etiqueta en la parte estrecha de una botella y, por lo tanto, no es preferible. Por otro lado, en el caso de que supere el 80%, ya que la contracción es significativamente grande y debido a eso, se produce una consecuencia inconveniente, por ejemplo el desprendimiento de una etiqueta en el momento del tratamiento de contracción y, por lo tanto, no es preferible. Además, la razón para emplear una temperatura de 90 °C se debe a que su evaluación se lleva a cabo a menudo a una temperatura relativamente próxima al punto de ebullición del agua, 100 °C, en el caso de que los clientes soliciten información sobre el potencial máximo de contracción térmica de una película, asumiendo que se haya de llevar a cabo un tratamiento de fijación de una etiqueta en un túnel de vapor de agua o similares.

15 Cuando la película de poliéster termorretráctil porosa de la invención se trata en agua caliente a 80 °C durante 10 segundos, la contracción térmica de la película en la dirección longitudinal es preferiblemente de -2% o superior y de 4% o inferior. El límite inferior es más preferiblemente de -1,5% o superior y, además, preferiblemente de -1% o superior. El límite superior es más preferiblemente 3% o inferior y, además, preferiblemente 2% o inferior.

20 En el caso de que la contracción térmica en agua caliente en la dirección longitudinal a 80 °C sea inferior a -2% (es decir, una película se extiende más allá de 2% por tratamiento con calor), esto no es preferible, debido a que no se puede obtener un buen aspecto de contracción cuando se utiliza como una etiqueta de una botella. Por otro lado, cuando la contracción térmica es de más de 4%, esto no es preferible, debido a que la tensión en la contracción en la contracción térmica tiende a producirse cuando se utiliza como una etiqueta. La razón del empleo de una temperatura de 80 °C es porque el nivel de contracción térmica no deseable (o extensión de calor) en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción debería ser confirmado a una temperatura próxima a la temperatura real de la película en el caso de tratamiento real en un túnel de vapor de agua.

25 El valor máximo de la tensión de contracción térmica en aire caliente a 90 °C y en la dirección principal de contracción de la película de poliéster termorretráctil porosa de la invención es preferiblemente 10 MPa o inferior y más preferiblemente 4 MPa o superior y 10 MPa o inferior. Si el valor máximo de la tensión de contracción térmica es inferior a 4 MPa, dependiendo de la forma de un recipiente, la adherencia de una etiqueta a la botella se vuelve insuficiente después de la contracción de la etiqueta y surge también el problema de que tiende a ocurrir fácilmente que la etiqueta se da la vuelta en el momento de la apertura de un tapón y, por lo tanto, no es preferible. Por otro lado, si el valor máximo de la tensión de contracción térmica excede de 10 MPa, se provoca una contracción brusca y tiende a producirse fácilmente una consecuencia inconveniente tal como que salte hacia arriba o se produzcan arrugas y, por lo tanto, no es preferible.

35 El valor medio de la altura de los respectivos poros en una sección transversal en la dirección en anchura en una posición arbitraria perpendicular a la superficie de la película de la película de poliéster termorretráctil porosa de la invención es preferiblemente 2,0 µm o superior. Si el valor medio de la altura de los poros es inferior a 2,0 µm, se hace difícil reducir la densidad relativa. Si el valor medio de la altura de los poros es 6,0 µm o superior, existe el problema de que se produzca una rotura o similar en el momento de la formación de la película y, por lo tanto, no es preferible.

40 Es preferible que la película de poliéster termorretráctil porosa de la invención tenga una densidad relativa menor que 1,00. El hecho de que la densidad relativa sea baja y de que la película sea ligera es una ventaja considerable en la producción en masa, y en el caso en el que la densidad relativa de la película sea inferior a 1,00, se hace fácil separar una botella y una etiqueta mediante separación por gravedad en agua en el momento de utilizar la película como una etiqueta de una botella de PET. Preferiblemente es mayor que 0,95 o inferior y, además, preferiblemente, es 0,90 o inferior. Sin embargo, si la densidad relativa es demasiado baja, la resistencia de la película se pierde fácilmente y, por lo tanto, es preferible que la densidad relativa específica sea 0,75 o superior. Además, preferiblemente es 0,80 o superior.

45 En la película de poliéster termorretráctil porosa de la invención, el número de roturas iniciales en la dirección longitudinal de la película no es preferiblemente más de 4 después de almacenar la película de poliéster termorretráctil bajo una atmósfera de 30 °C y una humedad relativa de 85% durante 672 horas (cuatro semanas). El número de roturas iniciales es como sigue: cuando, para una pluralidad de piezas de ensayo de película, después de haber sido almacenadas bajo las condiciones arriba descritas, se someten a un ensayo de tracción en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción bajo las condiciones de un trozo de una pieza de ensayo de 140 mm, una distancia entre portaherramientas de 100 mm, una anchura de la pieza de ensayo de 15 mm, una temperatura de 23 °C y una velocidad de tracción de 200 mm/min, se repite el número de ensayos en el que se produce una rotura a un alargamiento de rotura de 5% o menos de 10 veces de ensayos de tracción. En el caso de

que el número de roturas iniciales sea mayor que 5, cuando la fuerza de tracción aplicada a la película en el momento de procesamiento tales como la impresión, posibilidad de generar la rotura llega a ser alta, y por lo tanto no es preferible. El número de roturas iniciales es, más preferiblemente, no mayor que 4, y más preferiblemente no mayor que 2, y cero es el más preferible.

5 En la película de poliéster termorretráctil blanco de la invención, la resistencia a la propagación del desgarre por unidad de espesor en la dirección longitudinal después de haber sido contraído en un 10% en la dirección en anchura en agua caliente a 80 °C es preferiblemente de 100 mN o superior y de 500 mN o inferior. Si la resistencia a la propagación del desgarre después de haber sido reducido en un 10% en la dirección en anchura en agua caliente a 80 °C es menor que 100 mN, el rasgado a lo largo de la perforación se hace difícil y, por lo tanto, no es preferible. Más preferiblemente es 230 mN o superior. Por el contrario, si la resistencia a la propagación del desgarre excede de 500 mN, la propiedad de corte (facilidad de rasgado) se vuelve inferior en el momento de rasgar una etiqueta y, por lo tanto, no es preferible. Más preferiblemente es 420 mN o inferior.

15 Además, en la película de poliéster termorretráctil blanco de la invención, cuando la resistencia al desgarre por unidad de espesor en ángulo recto en la dirección longitudinal después de haber sido reducido en un 10% en la dirección en anchura en agua caliente a 80 °C, la resistencia al desgarre en ángulo recto por unidad de espesor en la dirección longitudinal es preferiblemente de 100 N/mm o más y de 300 N/mm o menos. Cuando la resistencia al desgarre en ángulo recto después de haber sido reducido en un 10% en la dirección en anchura en agua caliente a 80 °C es inferior a 100 N/mm, se provoca posiblemente una situación en la que la película es fácilmente desgarrada por un impacto tal como al como caerse durante el transporte cuando la película se utiliza como una etiqueta, por lo que no se prefiere el caso. Más preferiblemente, es de 140 N/mm o más. A la inversa, cuando la resistencia al desgarre en ángulo recto es de más de 300 N/mm, no es preferible porque la propiedad de corte (facilidad de rasgado) se vuelve mala en una etapa temprana de desgarro de una etiqueta. Más preferiblemente, es de 260 N/mm o menos.

25 El espesor de la película de poliéster termorretráctil porosa de la invención no está particularmente limitado; sin embargo, es preferiblemente 30 µm o más grueso y 50 µm o más delgado, asumiendo el uso de la película como una película termorretráctil para una etiqueta. Además, el espesor de la respectiva constitución de la película de poliéster termorretráctil porosa de la invención no está particularmente limitado; sin embargo, es preferiblemente 2 µm o más grueso en cada una de las constituciones.

30 Con el fin de satisfacer las propiedades arriba mencionadas, la película de la invención tiene preferiblemente una estructura de capa A/B, A/B/A o A/B/C. La relación de espesor B/A de la capa A y la capa B es preferiblemente de 2/1 o superior y más preferiblemente de 3/2 o superior. Si B/A es inferior a 1/1, se hace difícil satisfacer tanto la densidad relativa aparente como el aspecto. La estructura de tres capas de dos materiales buenos, A/B/A, es particularmente preferible en términos de supresión de enrollamiento después del tratamiento de contracción.

35 Toda la transmitancia de la luz de la película termorretráctil de poliéster porosa de la invención es preferiblemente 40% o inferior. Si excede de 40%, los contenidos son transparentes o la materia impresa es difícil de ser vista y el aspecto puede ser inferior en algunos casos y, por lo tanto, no es preferible. Es preferible que la transmitancia de luz entera esté próxima al 0%; sin embargo, si es menor que 40%, se puede provocar el efecto de protección frente a la luz.

40 La película de poliéster termorretráctil de la invención tiene preferiblemente una resistencia del adhesivo a disolventes de 4N/15 mm en anchura o más. Cuando la resistencia del adhesivo a disolventes es inferior a 4N/15 mm en anchura, no es preferible porque tiende a despegarse de una parte unida por disolvente después de la contracción térmica de la etiqueta. Adicionalmente, cuanto mayor sea la resistencia del adhesivo a disolventes, tanto mejor, pero se considera que el límite superior de la resistencia del adhesivo a disolventes es de aproximadamente 10 (N/15 mm) del comportamiento de un equipo de formación de película. Cuando la resistencia del adhesivo a disolventes sea demasiado alta, en la unión de dos películas con un disolvente para formar una etiqueta, tiende a producirse una situación de que la película está unida a una película innecesaria, y la productividad de la etiqueta a veces se reduce. Por lo tanto, la resistencia del adhesivo a disolventes puede ser no mayor que 7 (N/15 mm) en vista al uso práctico. A fin de alcanzar la resistencia del adhesivo a disolventes anteriormente mencionada, es preferible utilizar un poliéster que contenga una cantidad especificada de un componente amorfo para una capa dispuesta en la capa superficial y para hacer que la capa superficial esté sustancialmente libre de poros y la superficie de la película sea lisa.

45 A continuación se describirá un ejemplo específico de un procedimiento para producir una película de poliéster termorretráctil porosa de la presente invención; sin embargo, la invención no debe estar limitada al procedimiento de producción.

55 Materias primas de poliéster a ser utilizadas en la invención se secan mediante un secador tal como un secador de tolva o un secador de paletas, o un secador de vacío, fundidas a una temperatura de 200 a 300 °C, y se extruden

en una forma similar a una película. En el momento de la extrusión, se puede utilizar cualquier método existente tal como un método de matriz en T o un método tubular. Después de la extrusión, se lleva a cabo un enfriamiento rápido para obtener una película no estirada.

5 Con respecto a la temperatura de extrusión, es preferible llevarla a cabo en un intervalo de 250 °C a 290 °C. Si la temperatura de extrusión es inferior a 250 °C, por ejemplo, la carga es demasiado alta y la extrusión normal se vuelve difícil. Si la temperatura de extrusión excede de 290 °C, esto resulta en la aparición de consecuencias inconvenientes de manera que la resina de poliéster tiende a deteriorarse térmicamente en una extrusora, se reduce la resistencia mecánica de la película a obtener, y la contracción longitudinal muestra un valor negativo en exceso y se reduce la propiedad acabado por contracción.

10 Es preferible que el valor medio de la altura de los poros se mantenga para ser 2,0 μm o mayor, incluso si la velocidad de cizalla a la salida de las matrices es 100 (s-1) o mayor y la relación de estiramiento es 12 o mayor en el caso de obtener una película no estirada. Es ventajoso que la velocidad de cizalla y la relación de estiramiento sean bajas a fin de reducir la densidad relativa aparente. Sin embargo, si la velocidad de cizalla es baja, se reduce la cantidad de una resina extrudida y empeora la productividad. Además, si la relación de estiramiento es baja, la velocidad de producción se vuelve lenta y empeora la productividad. Además, si la velocidad en la etapa de producir una película no estirada para obtener una película estirada con un espesor de 30 μm a 50 μm aumenta a 50 (m/min) o más, la relación de estiramiento se vuelve inevitablemente alta.

La velocidad de cizalla en la salida de las matrices y la relación de estiramiento se calculan de acuerdo con las siguientes Ecuaciones (1) y (2).

20 Velocidad de cizalla

$$\gamma = 6Q/(W \times H^2) \quad \text{(Ecuación 1)}$$

γ; velocidad de cizalla (s-1)

Q; cantidad de materia prima descargada de la extrusora (cm³/s)

W; anchura de la parte de apertura de salida de matrices (cm)

25 H; hueco de labios de matrices (cm)

$$\text{Relación de estiramiento} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Vf; velocidad de la resina en la salida de labios de matrices (cm/s)

VI; velocidad de extracción del tambor de enfriamiento (cm/s)

30 En los intervalos altos de la velocidad de cizalla y la relación de estiramiento anteriormente mencionados, los poros se vuelven planos, si una resina incompatible se mezcla simplemente con un poliéster sin ningún disolvente y la altura de los poros en la dirección del espesor de la película se vuelve baja y, por lo tanto, la densidad relativa aparente no puede reducirse lo suficientemente. Por consiguiente, los autores de la invención han realizado investigaciones sobre una resina incompatible que puede dar un valor medio de altura de los poros en la dirección del espesor de la película de 2,0 μm o superior, incluso en el caso de una velocidad de cizalla alta y una alta relación de estiramiento, por los siguientes medios. Con el fin de producir una película con grandes poros en condiciones de producción en donde la velocidad de cizalla del flujo de polímero en las matrices y la relación de estiramiento son altas, es preferible ampliar el diámetro de dispersión de la resina incompatible en la película no estirada. Para este propósito, es preferible entre las resinas incompatibles con un poliéster, una resina incompatible con alta viscosidad y alta resistencia (alto módulo de flexión). Basado en los resultados de los experimentos llevados a cabo por los autores de la invención, la viscosidad es preferiblemente de 20 g/min o menor, basada en MFR. Es más preferible que el MFR sea menor, en realidad, el límite inferior es 0,1. La dureza es preferiblemente 2000 MPa o superior, basada en el módulo de flexión. Es más preferible que el módulo de flexión sea más alto; sin embargo, si es demasiado alto, la rotura tiende a ser causada fácilmente en el momento del estiramiento y la productividad se ve agravada y, por lo tanto, se puede decir que el límite superior es generalmente 6000 MPa. Como una cuestión de rutina, es preferible añadir la resina incompatible como se describió anteriormente a la capa B de la estructura de capas tal como la capa A/capa B/capa A.

La película no estirada obtenida se estira en la dirección longitudinal bajo una condición predeterminada según se describe a continuación, y la película después del estiramiento longitudinal se enfría bruscamente, y después se trata por calor una vez, la película después del tratamiento térmico se enfría en una condición predeterminada, y luego se estira en la dirección en anchura en virtud de una condición predeterminada, y se trata con calor una vez más, obteniendo de este modo una película de poliéster termorretráctil blanco de la invención. En lo que sigue en esta memoria, se describe en detalle un método preferible para la formación de una película para obtener una

película de poliéster termorretráctil blanco de la primera invención, teniendo en cuenta la diferencia del método de formación de la película de poliéster termorretráctil convencional.

5 Tal como se describió anteriormente, tradicionalmente una película de poliéster termorretráctil se producía estirando una película no estirada en una dirección que se debe contraer (es decir, la dirección principal de contracción, ordinariamente dirección en la anchura). Los autores de la presente invención han estudiado un método de producción convencional, y como resultado, se ha encontrado que existen los siguientes problemas en la producción de la película de poliéster termocontráctil convencional.

10 • En el caso de formación de una película porosa con una densidad relativa aparente de menos de 1,00, con el fin de mejorar la propiedad de desgarre por perforación, si el estiramiento es simplemente en la dirección en anchura, cuando se forma una película porosa con una densidad relativa aparente menor que 1,00, la resistencia mecánica en la dirección longitudinal se reduce y da lugar a la aparición de un problema de rotura o similar en el momento del procesamiento de impresión. Además de ello, es difícil aumentar la velocidad lineal de un aparato de formación de la película.

15 • En el caso de adoptar un método de estiramiento en la dirección longitudinal después del estiramiento en la dirección en anchura, el utilizar cualquier condición de estiramiento no puede exhibir suficientemente una fuerza de contracción en la dirección en anchura. Además, al mismo tiempo exhibe una fuerza de contracción en la dirección longitudinal, de modo que se vuelve malo el acabado después haber sido contraída y fijada como una etiqueta.

20 • En el caso de adoptar un método de estiramiento en la dirección en anchura después de estirar en la dirección longitudinal, aunque puede exhibir una fuerza de contracción en la dirección en anchura, exhibe al mismo tiempo una fuerza de contracción en la dirección longitudinal, de modo que se vuelve malo el acabado después haber sido contraída y fijada como una etiqueta.

25 Además de ello, sobre la base de los problemas en la producción convencional de películas de poliéster termocontráctiles antes mencionada, los autores de la invención han realizado investigaciones adicionales para obtener una película de poliéster termocontráctil porosa con una productividad mejorada, que tiene una densidad relativa aparente inferior a 1,00 y una alta resistencia mecánica en la dirección longitudinal, y como resultado, los autores de la invención actualmente asumen lo siguiente.

30 • Con el fin de dar una buena resistencia mecánica en la dirección longitudinal en el momento de utilizar como una etiqueta, se supone que es necesario que algunas de las moléculas orientadas se dejan en la dirección longitudinal, con tal fin se considera que el estado de tensión de moléculas orientadas en la dirección longitudinal necesita ser cancelado.

• Con el fin de dar un buen acabado después de la fijación por contracción en el momento de utilizar como una etiqueta, es esencial no exhibir fuerza de contracción en la dirección longitudinal, por lo tanto se considera que necesita cancelarse el estado de tensión de moléculas orientadas en la dirección longitudinal.

35 Entonces, los autores de la invención han llegado a la conclusión de que con el fin de satisfacer que la densidad relativa aparente sea inferior a 1,00; que la resistencia mecánica en la dirección longitudinal sea buena; y que la propiedad de desgarre por perforación de una etiqueta se mejore simultáneamente desde el conocimiento antes mencionado, "moléculas no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras están orientadas en la dirección longitudinal" debe estar presente en una película. Entonces, se ha prestado atención a cómo llevar a cabo el estiramiento con el fin de que "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras estaban orientadas en la dirección longitudinal" fuesen capaces de estar presentes en una película y tuvieran un ensayo y error. Como resultado, han llegado a la invención en base a lo siguiente: el estiramiento se lleva a cabo en la dirección en anchura después de haber llevado a cabo el estiramiento en la dirección longitudinal, lo que se denomina, en la producción de una película por un método de estiramiento longitudinal-transversal, por la realización de los siguientes medios, se pueden conseguir "moléculas que no contribuían en la fuerza de

40

45

contracción mientras estaban orientadas en la dirección longitudinal" para obtener con ello una película de poliéster termorretráctil porosa que tiene una densidad relativa aparente inferior a 1,00, una buena resistencia mecánica en la dirección longitudinal, y buena propiedad de desgarre por perforación cuando se utiliza como una etiqueta.

(1) Control de la condición de estiramiento en dirección longitudinal

(2) Tratamiento térmico intermedio después del estiramiento en la dirección longitudinal

50 (3) Ventilación forzada de la película después de tratamiento térmico intermedio

(4) Control la condición de estiramiento transversal.

En lo que sigue se describe secuencialmente cada uno de los medios arriba descritos.

(1) Control de la condición de estiramiento en dirección longitudinal

En la producción de una película por el método de estiramiento en dirección longitudinal y transversal en la invención, con el fin de obtener el rollo de película de la invención, es preferible que en un proceso de estiramiento en dirección longitudinal de sustancialmente una etapa en la dirección longitudinal sola a una temperatura de 75 °C o más y 100 °C o menos, el estiramiento en dirección longitudinal se realiza en una relación relativamente baja de 1,1 veces o más y 1,8 veces o menos.

Si la temperatura de estiramiento es inferior a 75 °C, la orientación en la dirección longitudinal se vuelve demasiado alta y en el momento del estiramiento transversal en la siguiente etapa, tiende a producirse fácilmente una rotura y, por lo tanto, no es preferible. Por otra parte, si la temperatura de estiramiento es de más de 100 °C, la película es fundida en un rodillo de estiramiento y el estiramiento se vuelve difícil y, por lo tanto, no es preferible. Se hace posible controlar el grado de orientación en la dirección longitudinal y en la dirección en anchura de una película, y el grado de tensión molecular en el momento de la fijación intermedia de calor, estiramiento transversal, y el tratamiento térmico final se describe a continuación llevando a cabo un estiramiento en dirección longitudinal en condiciones de baja relación tal como se describe anteriormente y, en consecuencia, se hace posible mantener la resistencia mecánica de una película final en la dirección longitudinal, incluso si la gravedad específica de la película se hace menor que 1,00. Si la relación de estiramiento del estiramiento en dirección longitudinal es inferior a 1,1 veces, el efecto ventajoso del estiramiento en dirección longitudinal no puede ser causado sustancialmente y la resistencia mecánica en la dirección longitudinal puede llegar a ser insuficiente en algunos casos y, por lo tanto, no es tan preferible. Además, tiende a aumentar la frecuencia de aparición de la rotura inicial y, además, se hace difícil aumentar la velocidad lineal de un aparato de formación de la película. Si la relación de estiramiento del estiramiento en dirección longitudinal excede de 1,8 veces, aunque se pueden obtener datos preferibles de la resistencia mecánica en la dirección longitudinal y la frecuencia de aparición de la rotura inicial, la contracción en la dirección longitudinal tiende a ser demasiado alta y, por lo tanto, no es tan preferible.

Aunque la irregularidad del espesor aumenta en la dirección longitudinal a medida que la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se vuelve grande, de acuerdo con el estudio de los presentes autores de la invención se observó una tendencia a que se vuelve máximo a aproximadamente 2,5 veces, a partir de entonces disminuye. Es decir, mediante el establecimiento de la relación de estiramiento del estiramiento en la dirección longitudinal a una relación relativamente baja de 1,1 a 1,8 veces, se obtiene un efecto de disminuir la irregularidad del espesor en la dirección longitudinal.

El hecho de que la película de poliéster termorretráctil porosa producida sea una película estirada biaxialmente en la dirección longitudinal y transversal sometida a estiramiento en la dirección longitudinal a 1,1 hasta 1,8 veces se puede encontrar basado en el hecho de que la contracción térmica es del 6% o superior en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal (generalmente, la dirección longitudinal de una película) en el caso de tratamiento en aire caliente a 160 °C durante 1 minuto. La contracción a 160 °C en la dirección longitudinal se ve más bien considerablemente afectada por la interacción mutua de tres etapas; la etapa de estiramiento en la dirección longitudinal dibujo, la etapa de tratamiento térmico intermedio, y la etapa de estiramiento transversal. En la invención, una temperatura de ajuste preferible en la etapa de tratamiento térmico intermedia es de 110 °C a 150 °C y la temperatura de tratamiento térmico intermedio es la temperatura de tratamiento térmico más alta en el momento del tratamiento térmico final después del enfriamiento y solidificación de una hoja de colado fundido. Por consiguiente, la película termorretráctil porosa de la invención no muestra una alta propiedad de contracción térmica en la dirección longitudinal si se trata en un intervalo de temperaturas inferior a la temperatura de tratamiento térmico intermedia, sino que muestra una propiedad de contracción térmica de 6% o más alto como resultado de ser arrastrado en la dirección longitudinal, para la evaluación a una temperatura de 160 °C, que es más alta que la temperatura de tratamiento térmico intermedio. Más preferiblemente es 10% o superior. Las investigaciones que se han hecho por parte de los autores de la invención dejan claro que la propiedad desgarre en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción se mejora mediante la orientación de las moléculas en la dirección y apenas se produce una rotura en el momento de procesamiento y, por lo tanto, no sólo el valor del producto, sino también el valor en la etapa de producción de etiquetas se pueden aumentar, y los que tienen una mayor contracción a 160 °C son mejores en estas propiedades. Además, en general, se utilizan un medidor de índice de refracción Abbe o un medidor de la orientación molecular para la evaluación de índices que muestran el grado de orientación de las cadenas moleculares; sin embargo, en el caso de una película porosa como la invención, la evaluación puede no llevarse a cabo bien por estos métodos en algunos casos y la contracción antes mencionada a 160 °C puede ser una indicación del grado de orientación de una película en combinación con el estado de orientación de ambas capas. Se supone que en el caso en que la contracción a 160 °C en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción sea del 6% o superior, propiedades físicas dirigidas pueden ser satisfechas simultáneamente. Además, con respecto a la película porosa de la invención, el hecho de que las moléculas estén orientadas principalmente en la dirección en anchura por estiramiento en la dirección transversal

puede ser claramente entendido en base a que la contracción a 90 °C en agua caliente en la dirección en anchura es 40% o superior.

(2) Tratamiento térmico intermedio después de estiramiento en dirección longitudinal

5 Como se describió anteriormente, con el fin de que estén presentes en una película "moléculas que no contribuyeron a la contracción al tiempo que fueron orientadas en la dirección longitudinal", es preferible relajar térmicamente las moléculas orientadas en la dirección longitudinal, pero convencionalmente, en el estiramiento biaxial de una película, entre el primer estiramiento axial y el segundo estiramiento axial, cuando una película se somete a tratamiento térmico a alta temperatura, la película cristaliza después del tratamiento térmico, de modo que la película no se puede estirar más, este era el conocimiento técnico común en la técnica. Sin embargo, los autores de la presente invención han tenido un ensayo y error, y como resultado, se ha encontrado un hecho sorprendente como sigue; en un método de estiramiento longitudinal-transversal, el estiramiento longitudinal se realiza en una determinada condición constante, se realiza un ajuste térmico intermedio en una condición predeterminada ajustando al estado de la película después del estiramiento longitudinal y, además, con el ajuste al estado de la película después del ajuste de calor intermedio, el estiramiento transversal se lleva a cabo en una condición predeterminada, por lo tanto sin provocar una rotura en el estiramiento transversal, para ser capaz de hacer "moléculas que no contribuyen a la fuerza de contracción mientras está orientada en la dirección longitudinal" presentes en la película.

Es decir, en la producción de la película por un método de estiramiento longitudinal-transversal en la invención, después de haber estirado longitudinalmente una película no estirada, bajo un estado en el que los dos bordes en la dirección en anchura se sostienen mediante clips en una rama tensora, es preferible realizar un tratamiento térmico (denominado en lo sucesivo tratamiento térmico intermedio) a una temperatura de 110°C o más y 150°C o menos durante 5 segundos o más y 30 segundos o menos. Al llevar a cabo dicho tratamiento térmico intermedio, se posibilita que puedan estar presentes en una película "moléculas que no contribuyeron en la fuerza de contracción mientras estaban orientadas en la dirección longitudinal". Incluso en el caso en que se realice cualquier estiramiento longitudinal, las "moléculas que no contribuyeron en la fuerza de contracción mientras estaban orientadas en la dirección longitudinal" pueden no estar necesariamente presentes en una película, pero al realizar el estiramiento longitudinal predeterminado de baja relación anterior, se hace posible que "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras estaban orientadas en la dirección longitudinal" pueden estar presentes en una película por primera vez después del tratamiento térmico intermedio. Entonces, al realizar el siguiente enfriamiento y estiramiento transversal forzados, se hace posible orientar las moléculas en la dirección en anchura, y que exhiban una fuerza de contracción en la dirección en anchura, manteniendo las "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras estaban orientadas en la dirección longitudinal".

Adicionalmente, la temperatura del tratamiento térmico intermedio es preferiblemente 110°C o mayor y 150°C o menor. No es preferible que el límite inferior de la temperatura de tratamiento térmico intermedio sea menor que 110°C, debido a que se mantiene una fuerza de contracción en la dirección longitudinal de una película, y la contracción en la dirección longitudinal de una película después del estiramiento en la dirección transversal se vuelve alta. No es preferible que el límite superior de la temperatura de tratamiento térmico intermedio sea mayor que 150°C, ya que la capa superficial de la película es rugosa.

Adicionalmente, el tiempo de tratamiento térmico intermedio es preferiblemente de 5 segundos o más y de 30 segundos o menos. Al realizar el tratamiento térmico intermedio durante más de 30 segundos, el tratamiento térmico puede realizarse a una temperatura baja, pero la productividad se vuelve mala. No es preferible el caso de menos de 5 segundos, debido a que se mantiene una fuerza de contracción en la dirección longitudinal de una película, y la contracción en la dirección longitudinal de una película después del estirado en la dirección transversal se vuelve alta.

Al llevar a cabo el tratamiento térmico intermedio tal como se describe anteriormente, es preferible ajustar la condición de tratamiento térmico intermedia de modo que el esfuerzo de contracción térmica en la dirección longitudinal de una película después del tratamiento térmico intermedio sea de 0,5 MPa o menos. Al llevar a cabo el tratamiento térmico intermedio bajo tal condición predeterminada, se hace posible controlar el grado de orientación en las direcciones longitudinal y de anchura de una película, y el grado de tensión molecular en el estiramiento transversal y el tratamiento térmico final

(3) Enfriamiento forzado de la película después del tratamiento térmico intermedio

En la producción de una película por el método de estiramiento longitudinal-transversal en la invención, como se describe anteriormente, la película después del tratamiento térmico intermedio no se estira en sentido transversal tal como está, sino que es preferible que la temperatura de la película se enfríe rápidamente para ser 70 °C o mayor y 90 °C o menor. Al enfriar rápidamente una película, cuando la temperatura de la película después del enfriamiento rápido se mantiene superior a 90 °C, la contracción en la dirección en anchura de la película se vuelve baja y la

contracción se hace insuficiente como una etiqueta y, por lo tanto, no es tan preferible. Además, al enfriar rápidamente una película, cuando la temperatura de la película después del enfriamiento rápido continúa siendo menor que 70 °C, el esfuerzo del estiramiento se hace grande, tiende a producirse una rotura de la película y, por lo tanto, no es tan preferible.

5 (4) Control de la condición de estiramiento transversal

En la producción de una película por el método de estiramiento longitudinal-transversal en la invención, es preferible estirar transversalmente una película en una condición predeterminada después del estiramiento longitudinal, el tratamiento térmico intermedio y el enfriamiento rápido. A saber, es preferible llevar a cabo un el estiramiento transversal de modo que la relación se vuelva 3,5 veces o más y 5,0 veces o menos a una temperatura de 65 °C o más y 85 °C o menos, en un estado en el que los dos bordes en la dirección en anchura se sostienen mediante clips en una rama tensora. Al llevar a cabo el estiramiento transversal en tal condición predeterminada, se hace posible orientar las moléculas a la dirección en anchura y exhibir una fuerza de contracción en la dirección en anchura, al tiempo que se mantienen las "moléculas que no contribuyen a la fuerza de contracción mientras está orientada en la dirección longitudinal" formado por un estiramiento longitudinal y un ajuste de calor intermedio y, por lo tanto, se puede obtener una película que tiene una buena resistencia mecánica en la dirección longitudinal en el caso de ser utilizada como una etiqueta. Al adoptar el estiramiento longitudinal-transversal, es preferible hacer la relación de estiramiento de la zona mayor que la de la película simple monoaxialmente estirada en términos de lograr un nivel de densidad aparente menor.

También, si la temperatura de estiramiento es mayor que 85 °C, la contracción en la dirección en anchura tiende a ser baja y, al mismo tiempo, la falta de uniformidad de espesor tiende a ser grande y, además, la formación de poros de gran volumen en el momento del estiramiento tiende a ser difícil y, por consiguiente, la densidad relativa específica tiende a ser alta y, por lo tanto, no es preferible. Por otra parte, si la temperatura de estiramiento es inferior a 65 °C, la orientación en la dirección en anchura se vuelve demasiado alta y la rotura tiende a producirse fácilmente en el momento del estiramiento transversal y, por lo tanto, no es preferible. Adicionalmente, si la relación de estiramiento es menor que 3,5 veces, no se puede llevar a cabo un estiramiento uniforme en la dirección en anchura y el espesor se convierte en desigual y, por lo tanto, no es preferible. Por otra parte, si la relación de estiramiento es superior a 5,0 veces, la orientación en la dirección en anchura se vuelve demasiado alta y la rotura tiende a producirse fácilmente en el momento de estirar y, por lo tanto, no es preferible.

Después de la ejecución del estiramiento transversal de la película, en el estado en el que las dos partes de borde en la dirección en anchura se sostienen mediante clips en una rama tensora, es preferible llevar a cabo el tratamiento térmico a una temperatura de 80 °C o superior y de 100 °C o inferior durante 5 segundos o más y 30 segundos o menos. Si el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura superior a 100 °C, la contracción térmica en la dirección en anchura se vuelve baja y, por lo tanto, no es preferible. Además, por lo general, el tratamiento térmico se lleva a cabo bajo una fijación tensa; sin embargo, la relajación o la ampliación de la anchura en un 20% o menos se puede llevar a cabo de forma simultánea.

Durante, antes o después del estiramiento mencionado anteriormente, una o ambas superficies de la película pueden ser sometidas a tratamiento corona para mejorar la capacidad de adherencia a una capa de impresión y/o una capa adhesiva, etc.

Durante, antes o después del estiramiento mencionado anteriormente, se pueden aplicar una o ambas superficies de la película para mejorar la capacidad de adherencia, la propiedad de liberación, la propiedad antiestática, la propiedad de deslizamiento, la propiedad de apantallamiento de luz, etc. de la película.

Ejemplos

En lo que sigue se describirá más específicamente la presente invención con referencia a ejemplos; sin embargo, la invención no debe limitarse a estos ejemplos, a menos que se aparte de la esencia de la invención.

45 Métodos de evaluación de la película de la invención son los siguientes.

[Contracción en agua caliente en la dirección principal de contracción]

Una película se cortó en un cuadrado de 10 cm x 10 cm y se contrajo sin ningún estado de carga durante 10 segundos en agua caliente a una temperatura del agua caliente de 90 °C ± 0,5 °C, y luego se midió la dimensión de la película en la dirección transversal (dirección principal de contracción), y la contracción térmica se calculó según la siguiente Ecuación (3).

[Contracción en agua caliente en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción]

Una película se cortó en un cuadrado de 10 cm x 10 cm y se contrajo sin ningún estado de carga durante 10

segundos en agua caliente a una temperatura del agua caliente de $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, y luego se midió la dimensión de la película en la dirección longitudinal (dirección ortogonal a la dirección principal de contracción), y la contracción térmica se calculó según la siguiente Ecuación (3).

$$\text{Contracción térmica} = (\text{longitud antes de la contracción} - \text{longitud después de la contracción}) / \text{longitud antes de la contracción} \times 100(\%) \quad \dots(3)$$

[Contracción con aire caliente a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ en dirección ortogonal a la dirección principal de contracción]

Una tira con una longitud de 70 a 90 mm en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal y una longitud de 10 mm en la dirección principal de contracción se cortó de una película, y se dibujaron líneas de marca en las dos partes extremas de una sección de 50 mm en la parte central con una longitud de 70 a 90 mm en la dirección ortogonal, y la tira se calentó a una temperatura de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una estufa de aire caliente durante 1 minuto, y la longitud entre las líneas de marca se midió después de la refrigeración por aire, y se calculó la contracción térmica según la Ecuación (3) anteriormente mencionada.

[Tensión de contracción térmica]

Utilizando un aparato de medición de la resistencia y el alargamiento, Tensilon (equipado con un horno de calentamiento) fabricado por Orientec Co., Ltd., se cortó una muestra con una longitud de 160 mm en la dirección principal de contracción y una anchura de 20 mm de una película contraíble por calor, y las posiciones de la película a ser agarrada se emparedaron mediante trozos de cartón corrugado con un tamaño de 30 mm x 28 mm (véase la Fig. 1), y la muestra se fijó a un portaherramientas en un intervalo del portaherramientas de 100 mm en la atmósfera previamente calentada a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ al tiempo que se detuvo el soplado de aire y después de ello, la puerta del horno de calentamiento se cerró rápidamente y la tensión detectada cuando se inició el soplado de aire (velocidad de soplado de 5 m/segundo) se midió durante 30 segundos, y el valor máximo medido a partir de un gráfico se definió como el esfuerzo de contracción térmica (MPa).

[Densidad relativa específica de la película]

Una hoja con un tamaño A4 (21,0 cm x 29,7 cm) se cortó de una película para obtener una muestra. El espesor de la muestra se midió en 10 puntos diferentes utilizando un micrómetro en 4 dígitos eficaces, y se calculó el valor medio del espesor (t : μm). La masa (w : g) de la muestra de hoja se midió utilizando un equilibrio automático de escala en 4 dígitos eficaces, y la densidad relativa específica se calculó de acuerdo con la siguiente Ecuación (4) La densidad relativa específica se redondeó a dos decimales.

$$\text{Densidad relativa específica} = w / (21,0 \times 29,7 \times t \times 10^{-4}) = w \times 100 / t \quad (4)$$

[Valor medio de la altura del hueco]

Una sección transversal perpendicular a la superficie de la película (dirección en anchura de la película) se fotografió con un aumento de 2000 veces mediante un microscopio electrónico de barrido (modelo S-510, fabricado por Hitachi Ltd.), un estiramiento obtenido al trazar poros en una película de trazado y llenando los poros, se sometió a procesamiento de imágenes mediante un analizador de imágenes. El analizador de imágenes utilizado era un escáner de imágenes (GT-8000), fabricado por Seiko Epson Corporation, y la imagen obtenida se cargó mediante un software (Adobe Photoshop TM 2.5 J) a un ordenador personal (fabricado por Macintosh) y se sometió a análisis de imagen mediante un software (Ultimage TM/242.1.1). La altura de los respectivos poros se midió en vista en sección transversal que muestra las formas de los poros y se obtiene de la manera arriba mencionada. El valor medio de la altura de los poros se calculó según la siguiente Ecuación (5).

$$\text{Valor medio de la altura de los poros} = \text{altura total de poros respectivos} \div \text{número de poros} \quad \dots \text{Ecuación (5)}$$

[Índice de la rotura inicial]

Una película fue muestreada en un rectángulo de 140 mm en la dirección longitudinal y 15 mm en la dirección en anchura. La película muestreada se dejó durante 4 semanas a una temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una humedad del 85%. La película se sostuvo en los dos extremos de la pieza de ensayo en la dirección longitudinal utilizando un probador universal de la tracción (la posición de agarre de un lado: 20 mm, la distancia entre portaherramientas: 100 mm) (véase la Fig. 3.), y se llevó a cabo un ensayo de tracción en condiciones de una temperatura de $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una velocidad de tracción de 200 mm/minuto. El ensayo de tracción se repitió con 10 muestras, y se midió el número de veces que las muestras se rompieron en un alargamiento del 5% o inferior en la dirección longitudinal de la película, que se definió como el número de la rotura inicial.

[Índice de fluidez de la resina incompatible]

La medición se llevó a cabo de acuerdo con la American Society for Testing and Materials ASTM-D1238.

[Módulo de flexión]

La medición se llevó a cabo de acuerdo con la American Society for Testing and Materials ASTM-D790.

5 [Resistencia adhesiva a los disolventes]

1,3-dioxolan se aplicó en una cantidad de $5 \pm 0,3$ g/m² y se unieron para sellado una anchura de aplicación de 5 ± 1 mm sobre una película estirada y dos piezas. Después de ello, la parte de sellado se cortó en una anchura de 15 mm en la dirección ortogonal a la dirección de sellado, que se ajustó en el intervalo del portaherramientas de 20 mm a un dispositivo de ensayo de tracción universal STM-50 fabricado por Baldwin Co., Ltd., y se llevó a cabo un pelado por tracción en una condición de una velocidad de tracción de 200 mm/minuto para medir la resistencia al pelado. La resistencia en ese momento se definió como la resistencia adhesiva a los disolventes.

[Propiedad de acabado de contracción]

En una película termorretráctil se proporcionó previamente una impresión de tres colores con tinta verde, oro y blanca de Toyo Ink Mfg Co., Ltd. Mediante la unión de las dos partes extremas de la película impresa con dioxolan, se produjo una etiqueta de forma cilíndrica (etiqueta en la que la dirección principal de contracción de la película termorretráctil era la dirección circunferencial). Después de ello, utilizando un túnel de vapor de agua fabricado por Fuji Astec, Inc. (modelo: SH-1500-L) se llevó a cabo el ensayo mediante el uso de una botella de PET de 500 ml (diámetro del cuerpo 62 mm, diámetro mínimo de la parte de cuello 25 mm) a una temperatura de zona de 80 °C con un tiempo de paso de 10 segundos. La evaluación se llevó a cabo visualmente, y los criterios eran los siguientes.

Bueno: sin arrugas, resalto y no se produce contracción.

Deficiente: arrugas, resalto o no se produce contracción.

[Adhesividad de etiquetas]

Una etiqueta se fijó en la misma condición que en el anterior estado de medición de la propiedad acabado por contracción. Entonces, cuando la etiqueta fijada y la botella de PET se retorcieron ligeramente, era "bueno" en el caso de ningún movimiento de la etiqueta, y "deficiente" en el caso de deslizamiento o desalineación de la etiqueta y la botella

[Transmitancia total de la luz]

La medición se llevó a cabo de acuerdo con JIS K 7136 utilizando el NDH-2000T fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.

[Composición de la película]

Relación de composición de copolímeros de poliésteres

Aproximadamente 5 mg de una muestra de polímero de una capa objeto a medir, que se cortó de cada una de las capas de una película estratificada, se disolvió en 0,7 mL de una disolución mixta de deuterocloroformo y ácido trifluoroacético (relación en volumen 9/1), y la medición se llevó a cabo utilizando 1H-RMN (UNITY 50, fabricado por VARIAN).

[Método para medir la resistencia al desgarre en ángulo recto]

Después de haber contraído una película en un 10% en la dirección transversal en agua caliente ajustada a 80 °C, se produjo una muestra de ensayo con un tamaño prescrito de acuerdo con JIS-K-7128. Después de ello, los dos bordes de la muestra se sostuvieron mediante un medidor de la tracción universal (Autograph fabricado por Shimadzu Corporation), se midió la muestra en cuanto a resistencia a la rotura por tracción en la dirección principal de contracción en una condición de velocidad de tracción de 200 mm/min. La resistencia al desgarre en ángulo recto por unidad de espesor se calculó utilizando la siguiente Ecuación (6).

Resistencia al desgarre en ángulo recto = resistencia a la rotura por tracción ÷ espesor Ecuación (6)

45 [Método para medir la resistencia a la propagación por desgarre]

Una película se contrajo en un 10% en la dirección en anchura en agua caliente ajustada a 80 °C. Después de ello,

de acuerdo con JIS-K-7128, la película se cortó en un tamaño de dirección de contracción principal x dirección ortogonal = 63 mm x 75 mm y se formó una rendija de 20 mm (por corte) en el centro del borde extremo más largo (borde extremo a lo largo de la dirección ortogonal) de manera que fuese ortogonal al borde extremo para dar una muestra de ensayo y la medición se llevó a cabo utilizando una máquina de desgarre por carga ligera fabricada por Toyo Seiki Co., Ltd., y el valor obtenido se definió como la resistencia a la propagación por desgarre.

[Propiedad de desgarre por perforación]

Una etiqueta a la que se practicaron previamente perforaciones en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción se fijó a una botella de PET en la misma condición que la condición de medición anterior de la propiedad acabado por contracción. La perforación se formó practicando un agujero de 1 mm de longitud en intervalos de 1,5 mm, y se proporcionaron dos líneas de perforaciones de una anchura de 12 mm y una longitud de 120 mm en la dirección longitudinal de la etiqueta (dirección de la altura). Después de ello, esta botella se llenó con 500 ml de agua y se enfrió a 5 °C, y las perforaciones de la etiqueta de la botella se rasgaron con los dedos inmediatamente después de sacarla de un refrigerador, y se hizo un recuento del número de botellas rasgadas limpiamente a lo largo de las perforaciones en la dirección longitudinal de esta manera para con ello poder separar la etiqueta de la botella y se calculó la fracción defectuosa de la apertura de la perforación (%) (índice de medición = 20).

Los poliésteres utilizados en los ejemplos eran como sigue.

Poliéster a: poli(tereftalato de etileno)

Poliéster b: poliéster compuesto por 30% en moles de neopentilglicol, 70% en moles de etilenglicol y ácido tereftálico

Poliéster c: materia prima de poliéster que contiene 50% en peso de poliéster y 50% en peso de óxido de titanio

Poliéster d: poli(tereftalato de butileno)

Poliéster j: poliéster compuesto por 30% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol y 70% en moles de ácido tereftálico y etilenglicol

Materia prima e: resina de poliolefina cíclica (Nombre del producto: Topas (nombre comercial registrado) 6017, fabricado por Polyplastics Co., Ltd.)

Materia prima f: resina de poliolefina cíclica (Nombre del producto: Topas (nombre comercial registrado) 6013, fabricado por Polyplastics Co., Ltd.)

Materia prima g: resina de poliestireno amorfo (Nombre del producto: G797N, fabricado por Nippon Poliestireno Co., Ltd.)

Materia prima h: resina de poliolefina amorfa (Nombre del producto: DX820, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.)

Materia prima i: resina de poliolefina amorfa (Nombre del producto: DX845, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.)

[Tabla 1]

	Composiición de materia prima de poliéster (% en moles)					Óxido de titanio (% en peso)
	Componente ácido dicarboxílico	Componente alcohol polihídrico				
		DMT	EG	NPG	CHDM	
Poliéster a	100	100	-	-	-	-
Poliéster b	100	70	30	-	-	-
Poliéster c	Poliéster a: 50% en peso					50
Poliéster d	100	-	-	-	100	-
Poliéster j	100	70	-	30	-	-

[Tabla 2]

	Nombre del producto	MFR (g/min)	Módulo de flexión (MPa)
Materia prima e	TOPAS®6017	1,5	3000
Materia prima f	TOPAS®6013	1,4	2900
Materia prima g	G797N	30	3200
Materia prima h	DX820	180	1770
Materia prima i	DX845	9	1600

(Ejemplos 1 a 8, Ejemplos Comparativos 1 a 8)

[Tabla 3-1]

	Composición de resina		Salida de la boquilla en T		Película no estirada	
	Capa A	Capa B	Velocidad de cizalla (s-1)	Relación de estiramiento	Estructura de la capa	Densidad relativa específica (-)
Ejemplo 1	a/b=6/9 4	b/c/d/e=45/15/10/30	150	12,5	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo 2	a/b=6/9 4	b/c/d/e=45/15/10/30	150	14,2	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo 3	a/b=6/9 4	b/c/d/f=45/15/10/30	150	12,5	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo 4	a/b=6/9 4	b/c/d/e/g=45/15/10/10/20	150	12,5	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo 5	a/b=6/9 4	b/c/d/e=55/15/10/20	110	12,5	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo Comparativo 1	a/b=6/9 4	b/c/d/g=45/15/10/30	150	12,5	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo Comparativo 2	a/b=6/9 4	b/c/d/h=45/15/10/30	150	12,5	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo Comparativo 3	a/b=6/9 4	b/c/d/e=45/15/10/30	150	12,5	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo Comparativo 4	a/b=6/9 4	b/c/d/e=45/15/10/30	110	21,0	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo Comparativo 5	a/b=6/9 4	b/c/d/e=45/15/10/30	150	12,5	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo Comparativo 6	a/b=6/9 4	b/c/d/e=45/15/10/30	150	12,5	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo 7	a/b=6/9 4	b/c/d/e=45/15/10/30	70	16	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo 8	a/b=6/9 4	b/c/d/e=45/15/10/30	150	10,3	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo Comparativo 7	a/b=6/9 4	b/c/d/e=45/15/10/30	150	10,3	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo Comparativo 8	a/b=6/9 4	b/c/d/e=45/15/10/30	150	12,5	A/B/A=2/6/2	1,27

[Tabla 3-2]

	Etapa de estiramiento longitudinal		Etapa de tratamiento térmico intermedio		Etapa de enfriamiento forzado	Etapa de estiramiento transversal		Etapa de tratamiento térmico final	
	Temperatura de precalentamiento (°C)	Relación de estiramiento	Temperatura (°C)	Tiempo (s)		Temperatura de estiramiento (°C)	Relación de estiramiento	Temperatura (°C)	Tiempo (s)
Ejemplo 1	85	1,5	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo 2	85	1,2	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo 3	85	1,5	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo 4	85	1,5	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo 5	85	1,7	130	10	80	75	4	82	10
Ejemplo Comparativo 1	85	1,5	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo Comparativo 2	85	1,5	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo Comparativo 3	85	1,5	120	10	80	90	4	82	10
Ejemplo Comparativo 4	-	-	-	-	(precalentamiento) 80	75	4	82	10
Ejemplo Comparativo 5	85	1,5	120	10	80	75	4	110	10
Ejemplo 6	85	1,5	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo Comparativo 6	85	1,5	120	10	95	95	4	95	10
Ejemplo 7	85	1,5	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo 8	85	1,5	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo Comparativo 7	85	2,0	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo Comparativo 8	85	1,5	120	10	90	75	4	82	10

(Ejemplo 1)

Poliésteres para la capa A obtenidos al mezclar 6% en masa de poliéster a y 94% en masa de poliéster b, y poliésteres para la capa B obtenidos al mezclar 45% en masa de poliéster b, 15% en masa de poliéster c, 10% en masa de poliéster d y 30% en masa de materia prima e se fundieron respectivamente a 280 °C, y se co-extrudieron desde una boquilla en T de modo que la relación de espesor de la capa se ajustó a capa A/capa B/capa A = 20/60/20, y se enfrió rápidamente mediante rodillos de enfriamiento para obtener una película de múltiples capas no estirada con un espesor de 160 µm. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en ese momento era de 150 s⁻¹ y la relación de estiramiento era de 12,5.

La película no estirada obtenida de la manera mencionada anteriormente se introdujo en una máquina de estiramiento longitudinal en la que estaba dispuesta una pluralidad de grupos de rodillos de forma continua, y se estiró en la dirección longitudinal utilizando la diferencia de la velocidad de rotación de los rodillos. Es decir, la película no estirada se precalentó en un rodillo de precalentamiento hasta que la temperatura de la película se convirtió en 85 °C, y luego se estiró longitudinalmente 1,5 veces utilizando la diferencia de la velocidad de rotación entre un rodillo giratorio a baja velocidad cuya temperatura superficial se estableció en 85 °C y un rodillo giratorio a alta velocidad cuya temperatura superficial se estableció en 30 °C.

Después de ello, mientras que los dos lados extremos en la dirección en anchura se sostuvieron mediante clips, la película estirada longitudinalmente se trató térmicamente a 120 °C y a una velocidad del viento de 18 m/segundo durante 10 segundos y después se enfrió, y la película se introdujo en una zona de enfriamiento y se enfrió positivamente soplando aire a baja temperatura hasta que la temperatura de la superficie de la película disminuyó a 80 °C, y la película se introdujo después del enfriamiento en una zona de estiramiento transversal y se estiró 4,0 veces a 75 °C en la dirección en anchura (dirección transversal).

Después de ello, mientras que los dos lados extremos en la dirección en anchura se sostuvieron mediante clips, la película estirada transversalmente se introdujo en una zona de tratamiento térmico final en una rama tensora, se trató térmicamente en la zona de tratamiento térmico final a una temperatura de 82 °C durante 10 segundos, y luego se enfrió, las dos partes de borde se cortaron y se separaron, y la película fue enrollada de una forma similar a un rollo. Se produjo continuamente una película biaxialmente estirada de aproximadamente 40 µm. Entonces, se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante los métodos anteriormente mencionados. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4 y la Tabla 6.

(Ejemplo 2)

Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó para que fuese de 1,2 veces y el espesor de la película de múltiples capas no estirado se estableció para que fuese 125 µm. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 150 s⁻¹ y la relación de estiramiento era de 14,2. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4 y la Tabla 6.

(Ejemplo 3)

Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que los poliésteres para la capa B, obtenidos al mezclar 45% en masa de poliéster b, 15% en masa de poliéster c, 10% en masa de poliéster d y 30% en masa de materia prima f se fundieron, respectivamente, a 280°C y la relación de espesor de capa se ajustó a capa A/capa B/capa A = 20/60/20. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 150 s⁻¹ y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo 4)

Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que los poliésteres para la capa B, obtenidos al mezclar 45% en masa de poliéster b, 15% en masa de poliéster c, 10% en masa de poliéster d, 10% en masa de materia prima e y 20% en masa de materia prima g se fundieron, respectivamente, a 280°C y la relación de espesor de capa se ajustó a capa A/capa B/capa A = 20/60/20. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 150 s⁻¹ y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4 y la Tabla 6.

(Ejemplo 5)

Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1,

5 excepto que los poliésteres para la capa B, obtenidos al mezclar 55% en masa de poliéster b, 15% en masa de poliéster c, 10% en masa de poliéster d y 20% en masa de materia prima e se fundieron, respectivamente, a 280°C y la relación de espesor de capa se ajustó a capa A/capa B/capa A = 20/60/20, la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó para que fuese 1,7 veces, y la temperatura en la zona de tratamiento térmico intermedia se ajustó a 130 °C. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 110 s⁻¹ y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo 6)

10 Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que los poliésteres para la capa A, obtenidos al mezclar 6% en masa de poliéster a, 94% en masa de poliéster j, y poliésteres para la capa B obtenidos al mezclar 45 % en masa de poliéster j, 15% en masa de poliéster c, 10% en masa de poliéster d y 30% en masa de materia prima e se fundieron, respectivamente, a 280°C y la relación de espesor de capa se ajustó a capa A/capa B/capa A = 20/60/20. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 150 s⁻¹ y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo 7)

20 Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la velocidad de cizalla de la boquilla en T se ajustó a 70 s⁻¹ en el momento de la extrusión en masa fundida y la relación de estiramiento era de 16. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo 8)

25 Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la velocidad de cizalla de la boquilla en T se ajustó a 150 s⁻¹ en el momento de la extrusión en masa fundida y la relación de estiramiento era de 10,3. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo Comparativo 1)

30 Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que los poliésteres para la capa B, obtenidos al mezclar 45% en masa de poliéster b, 15% en masa de poliéster c, 10% en masa de poliéster d y 30% en masa de materia prima g se fundieron, respectivamente, a 280°C y la relación de espesor de capa se ajustó a capa A/capa B/capa A = 20/60/20. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 150 s⁻¹ y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo Comparativo 2)

40 Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que los poliésteres para la capa B, obtenidos al mezclar 45% en masa de poliéster b, 15% en masa de poliéster c, 10% en masa de poliéster d y 30% en masa de materia prima h se fundieron, respectivamente, a 280°C y la relación de espesor de capa se ajustó a capa A/capa B/capa A = 20/60/20. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 150 s⁻¹ y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo Comparativo 3)

45 Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura de estiramiento en la dirección transversal se estableció para que fuese 90 °C. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era 150 s⁻¹ y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

50 (Ejemplo Comparativo 4)

Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que el espesor de la película multicapa no estirada se estableció para que fuese 110 µm, no se llevaron a

cabo el estiramiento en la dirección longitudinal y el tratamiento térmico intermedio sucesivo, y después se llevó a cabo el precalentamiento hasta que la temperatura de la película se convirtió en 80 °C, se llevó a cabo un estiramiento 4.0 veces sólo en la dirección en anchura (dirección transversal) a 75 °C. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era 110 s-1 y la relación de estiramiento era de 21,0.

5 Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4 y en la Tabla 6.

(Ejemplo Comparativo 5)

10 Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura de tratamiento térmico después del estiramiento en la dirección transversal se estableció para que fuese 110 °C. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era 150 s-1 y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

(Ejemplo Comparativo 6)

15 Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura de la superficie de la película en la etapa de enfriamiento forzado después de la etapa de tratamiento térmico intermedio era 95 °C y la temperatura de estiramiento en la etapa de estiramiento transversal se estableció para que fuese 95 °C y la temperatura de tratamiento térmico después del estiramiento en la dirección transversal se estableció para que fuese 95 °C. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era 150 s-1 y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

20

(Ejemplo Comparativo 7)

25 Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó para que fuese 2,0 veces y el espesor de la película multicapa no estirada se estableció para que fuese 210 µm. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era 150 s-1 y la relación de estiramiento era de 10,3. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4 y en la Tabla 6.

30 (Ejemplo Comparativo 8)

35 Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura de la etapa de tratamiento térmico intermedio después del estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó para que fuese 90 °C. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era 150 s-1 y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 4-1]

	Propiedades de la película termorretráctil porosa						Valor medio de la altura del poro (µm)	Densidad relativa específica (-)
	Espesor (µm)	Contracción térmica a 160°C en la dirección longitudinal (%)	Contracción por agua caliente (%)		Densidad relativa específica (-)			
			80°C Dirección Longitudinal	90°C Dirección en anchura				
Ejemplo 1	40	10	0	65	3,0	0,89		
Ejemplo 2	39	6,5	-1	66	2,7	0,92		
Ejemplo 3	38	10,5	0	65	2,5	0,95		
Ejemplo 4	40	9	0	65	3,1	0,90		
Ejemplo 5	38	15	1,5	69	2,8	0,96		
Ejemplo Comparativo 1	34	9,5	0	66	1,6	1,06		
Ejemplo Comparativo 2	29	10	0	65	0,8	1,18		
Ejemplo Comparativo 3	34	8	0	51	2,9	1,08		
Ejemplo Comparativo 4	38	4	0	67	2,4	0,95		
Ejemplo Comparativo 5	39	5	0	18	3,0	0,93		
Ejemplo 6	40	8	.0,5	63	2,8	0,93		
Ejemplo Comparativo 6	37	8,5	0	38	3	1,1		
Ejemplo 7	43	9	0,5	64	3,6	0,84		
Ejemplo 8	44	10	0	65	3,9	0,82		
Ejemplo Comparativo 7	37	18	5	65	3,9	0,78		
Ejemplo Comparativo 8	41	23	6	66	3	0,9		

Tabla [4-2]

	Propiedades de la película termorretráctil porosa						
	Índice de rotura inicial	Resistencia adhesiva a disolventes (N/15 mm)	Esfuerzo de contracción (MPa)	Transmitancia completa de luz	Adherencia de la etiqueta	Propiedad de acabado de contracción	
Ejemplo 1	0	4,8	7,0	20	buena	buena	
Ejemplo 2	2	4,9	6,8	21	buena	buena	
Ejemplo 3	0	4,8	7,1	21	buena	buena	
Ejemplo 4	0	4,8	7,0	19	buena	buena	
Ejemplo 5	0	4,5	7,5	18	buena	buena	
Ejemplo Comparativo 1	0	4,7	7,4	35	buena	buena	
Ejemplo Comparativo 2	0	4,6	7,7	41	buena	buena	
Ejemplo Comparativo 3	7	5,1	6,2	34	deficiente	deficiente	
Ejemplo Comparativo 4	10	4,8	6,0	27	buena	buena	
Ejemplo Comparativo 5	4	4,4	2,1	26	deficiente	deficiente	
Ejemplo Comparativo 6	0	4,6	6	22	buena	buena	
Ejemplo Comparativo 7	8	4,3	3,4	33	deficiente	deficiente	
Ejemplo Comparativo 8	3	4,6	5,7	23	buena	buena	
Ejemplo Comparativo 7	3	4,6	5,1	22	buena	buena	
Ejemplo Comparativo 7	0	4,2	4,7	22	buena	deficiente	
Ejemplo Comparativo 8	0	4,7	6,7	21	buena	deficiente	

5 Como se desprende de la Tabla 4, todas las películas obtenidas en los Ejemplos 1 a 6 tenían una propiedad acabado por contracción, densidad relativa específica y una altura media de los poros excelentes. Además, todas las películas obtenidas en los Ejemplos 1 a 6 no tenían ningún problema en la resistencia mecánica en la dirección longitudinal, una elevada resistencia adhesiva a disolventes y suficiente propiedad de protección frente a la luz. En el Ejemplo 7, la velocidad de cizallamiento de la boquilla en T en el momento de la extrusión de la masa fundida se ajustó a baja, y en el Ejemplo 8, la relación de estiramiento se ajustó a baja, y se obtuvieron películas termorretráctiles con porosa que tenían una altura media de los poros particularmente alta y una pequeña densidad relativa específica.

10 Por otra parte, todas las películas termorretráctiles con porosa obtenidas en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 tenían una pequeña altura de los poros y una alta densidad relativa específica. La película termorretráctil con porosa obtenida en el Ejemplo Comparativo 3 tenía una alta densidad relativa específica y un índice elevado de rotura inicial. La película termorretráctil con porosa obtenida en el Ejemplo Comparativo 4 tenía un índice elevado de rotura inicial. Dado que en este ejemplo comparativo se llevó a cabo un estiramiento uniaxial transversal, los datos de la evaluación de la contracción por aire caliente en la dirección longitudinal a 160 °C era inferior a 6%. La película termorretráctil con porosa obtenida en el Ejemplo Comparativo 5 tenía una propiedad de contracción térmica insuficiente en la dirección en anchura. La película de este ejemplo comparativo era una película estirada biaxialmente; sin embargo, la temperatura establecida en la etapa final de tratamiento térmico era demasiado alta, y la contracción térmica era insuficiente en toda la película y, como resultado de ello, los datos de la contracción por aire caliente en la dirección longitudinal a 160 °C eran inferiores a 6%. La película termorretráctil con porosa obtenida en el Ejemplo Comparativo 6 tenía una baja contracción por agua caliente en la dirección en anchura y era insatisfactoria en la propiedad de acabado por contracción, y el índice de rotura inicial era elevado. Las películas termorretráctiles con porosa obtenidas en los Ejemplos Comparativos 7 y 8 tenían una alta contracción por agua caliente en la dirección longitudinal y no eran satisfactorias en la propiedad de acabado por contracción. Tal como se describió anteriormente, las películas de poliéster termorretráctiles obtenidas en los ejemplos comparativos eran todas inferiores en calidad y en aplicabilidad práctica.

(Ejemplos 1, 2, 4, 9 a 12 y los Ejemplos Comparativos 4, y 9 a 12)

[Tabla 5-1]

	Composición de resina		Salida de la boquilla en T		Película no estirada	
	Capa A	Capa B	Velocidad de cizalla (s-1)	Relación de estiramiento (-)	Estructura de la capa	Densidad relativa específica (-)
Ejemplo 1	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	150	12,5	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo 2	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	150	14,2	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo 4	a/b=6/94	b/c/d/e/g=45/15/10/10/20	150	12,5	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo 9	a/b=6/94	b/c/d/e=40/15/10/35	150	12,5	A/B/A=2,5/5/2,5	1,27
Ejemplo 10	a/b=6/94	b/c/d/e/i=45/15/10/15/15	150	13,1	A/B/A=2/6/2	1,26
Ejemplo 11	a/b=6/94	b/c/d/e/g=47/15/10/8/20	150	12,5	A/B/A=1,5/7/1,5	1,26
Ejemplo 12	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	110	12,5	A/B/A=2/6/2	1,26
Ejemplo Comparativo 4	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	110	21,0	A/B/A=2/6/2	1,27
Ejemplo Comparativo 9	a/b=6/94	b/c/d/g=65/15/10/10	150	14,2	A/B/A=2,5/5/2,5	1,29
Ejemplo Comparativo 10	.	a/b/c/d/i=6/54/10/10/20	126	15,6	A/B/A=0/10/0	1,23
Ejemplo Comparativo 11	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	170	13,8	A/B/A=4/2/4	1,31
Ejemplo Comparativo 12	a/b=50/50	b/c/d/e=45/15/10/30	150	12,5	A/B/A=2/6/2	1,27

[Tabla 5-2]

	Etapa de estiramiento longitudinal		Etapa de tratamiento térmico intermedio		Etapa de enfriamiento forzado	Etapa de estiramiento transversal		Etapa de tratamiento térmico final	
	Temperatura de precalentamiento (°C)	Relación de estiramiento	Temperatura (°C)	Tiempo (s)		Temperatura de estiramiento (°C)	Relación de estiramiento	Temperatura (°C)	Tiempo (s)
Ejemplo 1	85	1,5	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo 2	85	1,2	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo 4	85	1,5	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo 9	85	1,5	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo 11	85	1,5	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo 12	85	1,7	130	10	80	75	4	82	10
Ejemplo Comparativo 4	-	-	-	-	(precalentamiento)80	75	4	82	10
Ejemplo Comparativo 9	85	1,2	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo Comparativo 10	85	1,2	120	10	95	95	4	95	10
Ejemplo Comparativo 11	85	1,2	120	10	80	75	4	82	10
Ejemplo Comparativo 12	85	1,5	120	10	90	75	4	82	10

(Ejemplo 9)

Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que los poliésteres para la capa B, obtenidos al mezclar 40% en masa de poliéster b, 15% en masa de poliéster c, 10% en masa de poliéster d y 35% en masa de materia prima e se fundieron, respectivamente, a 280°C y la relación de espesor de capa se ajustó a capa A/capa B/capa A = 25/50/25. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 150 y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplo 10)

Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que los poliésteres para la capa B, obtenidos al mezclar 55% en masa de poliéster b, 15% en masa de poliéster c, 15% en masa de poliéster e y 15% en masa de materia prima i se fundieron, respectivamente, a 280°C y la relación de espesor de capa se ajustó a capa A/capa B/capa A = 20/60/20. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 110 y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplo 11)

Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que los poliésteres para la capa B, obtenidos al mezclar 47% en masa de poliéster b, 15% en masa de poliéster c, 10% en masa de poliéster d, 8% en masa de materia prima e y 20% en masa de materia g se fundieron, respectivamente, a 280°C y la relación de espesor de capa se ajustó a capa A/capa B/capa A = 15/70/15. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 150 y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplo 12)

Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó para que fuese 1,7 veces, la temperatura de tratamiento térmico intermedio se estableció para que fuese 130 °C y el espesor de la película multicapa no estirada se estableció para que fuese 180 µm. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era 110 y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplo Comparativo 9)

Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que los poliésteres para la capa B, obtenidos al mezclar 65% en masa de poliéster b, 15% en masa de poliéster c, 10% en masa de poliéster d y 10% en masa de materia g se fundieron, respectivamente, a 280°C y la relación de espesor de capa se ajustó a capa A/capa B/capa A = 25/50/25, la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó para que fuese 1,2 veces y el espesor de la película multicapa no estirada se estableció para que fuese 125 µm. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 150 y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplo Comparativo 10)

Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la estructura de la capa se cambió a únicamente la capa B, obteniéndose los poliésteres para la capa B al mezclar 6% en masa de poliéster a, 54% en masa de poliéster b, 10% en masa de poliéster c, 10% en masa de poliéster d y 20% en masa de materia prima i se fundieron, respectivamente, a 280°C, la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó para que fuese 1,2 veces y el espesor de la película multicapa no estirada se estableció para que fuese 125 µm. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 126 y la relación de estiramiento era de 15,6. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplo Comparativo 11)

5 Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó para que fuese 1,2 veces, el espesor de la película multicapa no estirada se estableció para que fuese 125 µm y la relación de espesor de capa se ajustó a capa A/capa B/capa A = 40/20/40. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 170 y la relación de estiramiento era de 13,8. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplo Comparativo 12)

10 Una película biaxialmente estirada se produjo continuamente mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que los poliésteres para la capa A, obtenidos al mezclar 50% en peso de poliéster a y 50% en peso de poliéster b se fundieron, respectivamente, a 280°C y la relación de espesor de capa se ajustó a capa A/capa B/capa A = 20/60/20, y la temperatura de tratamiento térmico final se estableció para que fuese 85 °C. La velocidad de cizalla de la boquilla en T en el momento de la extrusión en masa fundida era de 150 y la relación de estiramiento era de 12,5. Después se evaluaron las propiedades de la película obtenida mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

[Tabla 6-1]

	Propiedades de la película termorretráctil porosa				
	Espesor (µm)	Contracción térmica a 160°C en la dirección longitudinal (%)	Contracción por agua caliente (%)		Densidad relativa específica (-)
			80°C Dirección longitudinal	90°C Dirección en Anchura	
Ejemplo 1	40	10	0	65	0,89
Ejemplo 2	39	6,5	-1	66	0,92
Ejemplo 4	40	9	0	65	0,90
Ejemplo 9	37	11	0	67	0,95
Ejemplo 10	38	10	0,5	66	0,96
Ejemplo 11	44	8,5	0	62	0,84
Ejemplo 12	42	15	1	66	0,86
Ejemplo Comparativo 4	38	4	0	67	0,95
Ejemplo Comparativo 9	33	6,5	0	69	1,16
Ejemplo Comparativo 10	50	6	0	57	0,82
Ejemplo Comparativo 11	37	7	-1	70	1,22
Ejemplo Comparativo 12	41	5	0,5	38	0,88

[Tabla 6-2]

	Propiedades de la película termorretráctil porosa				
	Resistencia al desgarre en ángulo recto (N/mm)	Resistencia a la propagación por desgarre (mN)	Resistencia adhesiva a disolventes (N/15 mm)	Irregularidad a la contracción	Fracción defectuosa de la abertura por perforación
Ejemplo 1	205	330	4,8	buena	5
Ejemplo 2	220	340	4,9	buena	5
Ejemplo 4	200	310	4,8	buena	5
Ejemplo 9	250	360	4,6	buena	10
Ejemplo 10	240	400	4,5	buena	10
Ejemplo 11	160	250	4,3	buena	10
Ejemplo 12	180	275	4,7	buena	5
Ejemplo Comparativo 4	230	520	4,8	buena	35
Ejemplo Comparativo 9	310	1200	5,1	buena	25
Ejemplo Comparativo 10	165	540	3,5	buena	30
Ejemplo Comparativo 11	290	2100	5,7	buena	30
Ejemplo Comparativo 12	220	350	2,9	deficiente	10

5 Como es evidente a partir de la Tabla 6, todas las películas obtenidas en los Ejemplos 1, 2, 4, y 9 a 12 tenían una propiedad de acabado por contracción y una propiedad de desgarre por perforación excelentes. Además, todas las películas obtenidas en los Ejemplos 1, 2, 4, y 9 a 12 tenían una elevada resistencia adhesiva a los disolventes y una aplicabilidad práctica suficiente.

10 Por otro lado, la película termorretráctil con porosa obtenida en el Ejemplo Comparativo 4 tenía una elevada resistencia a la propagación por desgarre y una propiedad de desgarre por perforación inferior. Las películas termorretráctiles con porosa obtenidas en los Ejemplos Comparativos 9 y 11 tenían una elevada resistencia a la propagación por desgarre y una elevada densidad relativa específica y, por lo tanto, no se puede decir, necesariamente, que la propiedad de desgarre por perforación fuese buena. En la película termorretráctil con porosa obtenida en el Ejemplo Comparativo 10 no se puede decir que la propiedad de desgarre por perforación y la propiedad de adhesivo a los disolventes fuesen ambas buenas. La película termorretráctil con porosa obtenida en el Ejemplo Comparativo 12 tenía una baja contracción por agua caliente en la dirección en anchura y una propiedad de acabado por contracción e inferior, y también tenía baja resistencia adhesiva a los disolventes. La película de este ejemplo comparativo era una película estirada biaxialmente; sin embargo, la relación del componente amorfo en los polímeros que constituyen la película era baja y la contracción térmica era insuficiente en su conjunto y, como resultado, la contracción por aire caliente en la dirección longitudinal a 160 °C fue inferior a 6%. Tal como se describió anteriormente, las películas de poliéster termorretráctiles obtenidas en los ejemplos comparativos eran todas inferiores en calidad y en aplicabilidad práctica.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

25 La película termorretráctil con porosa de la invención es de alta calidad y tiene una elevada aplicabilidad práctica, y puede separarse del agua por densidad específica. Además, la película de poliéster termorretráctil con porosa de la invención tiene es de alta calidad y tiene una elevada aplicabilidad práctica, y es excelente en propiedad adhesiva a los disolventes y propiedad de desgarre por perforación, y es particularmente adecuada para una etiqueta retráctil.

REIVINDICACIONES

1. Una película de poliéster termorretráctil porosa que comprende al menos dos capas, de las cuales al menos una capa es una capa de resina de poliéster que contiene una resina de poliolefina cíclica y que tiene poros, satisfaciendo la película de poliéster termorretráctil porosa los siguientes requisitos (1) a (4):
- 5 (1) la contracción térmica en la dirección de contracción principal es 40% o mayor y 80% o menor cuando es tratada en agua caliente a una temperatura de tratamiento de 90 °C durante un tiempo de tratamiento de 10 segundos;
- (2) la contracción térmica en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal es 2% o mayor y 4% o menor cuando es tratada en agua caliente a una temperatura de tratamiento de 80 °C durante un tiempo de tratamiento de 10 segundos;
- 10 (3) la densidad relativa específica es menor que 1,00; y
- (4) el índice de rotura inicial, que es el número de roturas que se producen en el momento de una tracción del 5%, medido al repetir 10 veces un ensayo de tracción en la dirección longitudinal al tiempo que se establece una distancia entre portaherramientas de 100 mm y utilizando un dispositivo de ensayo de la tracción después de envejecer en una atmósfera de 30 °C y una HR de 85% durante 672 horas es 4 veces o menor.
- 15 2. Una película de poliéster termorretráctil porosa que comprende al menos dos capas, de las cuales una capa es una capa de resina de poliéster que contiene una resina de poliolefina cíclica y que tiene poros, y una capa que no tiene poros estratificada sobre la capa porosa, satisfaciendo la película de poliéster termorretráctil porosa los siguientes requisitos (1) a (3), (5) y (6):
- (1) la contracción térmica en la dirección de contracción principal es 40% o mayor y 80% o menor cuando es tratada en agua caliente a una temperatura de tratamiento de 90 °C durante un tiempo de tratamiento de 10 segundos;
- 20 (2) la contracción térmica en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal es 2% o mayor y 4% o menor cuando es tratada en agua caliente a una temperatura de tratamiento de 80 °C durante un tiempo de tratamiento de 10 segundos;
- (3) la densidad relativa específica es menor que 1,00;
- 25 (5) la resistencia a la propagación por desgarre en la dirección ortogonal en la dirección de contracción principal después de un 10% de contracción en la dirección de contracción principal es 100 mN o mayor y 500 mN o menor y/o la resistencia al desgarre en ángulo recto es 100 mN o mayor y 300 mN o menor; y
- (6) la resistencia adhesiva a los disolventes es 4N/15 mm de anchura o mayor y 10N/15 mm de anchura o menor.
- 30 3. La película de poliéster termorretráctil porosa de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el valor medio de la altura de los poros en un corte en sección transversal en la dirección en anchura en una posición arbitraria es 2,0 µm o mayor.
4. La película de poliéster termorretráctil porosa de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el valor máximo del esfuerzo de contracción térmica en aire caliente a 90 °C es 10 MPa o menor.
- 35 5. La película de poliéster termorretráctil porosa de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde un contenido de la resina de poliolefina cíclica como un componente esencial es 5 a 20% en masa en el peso total de la película y un contenido total de resinas incompatibles con una resina de poliéster es 10 a 20% en masa en el peso total de la película.
6. La película de poliéster termorretráctil porosa de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde la película tiene al menos una capa de una capa con contenido en óxido de titanio.
- 40 7. La película de poliéster termorretráctil porosa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la resistencia adhesiva a los disolventes es 4N/15 mm de anchura o mayor y 10N/15 mm de anchura o menor.
8. Un procedimiento para producir una película de poliéster termorretráctil porosa que comprende al menos dos capas, de las cuales al menos una capa es una capa de resina de poliéster que contiene una resina de poliolefina cíclica y que tiene poros, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas (a) a (e):
- 45 (a) una etapa de estiramiento longitudinal de estirar una película no estirada a una temperatura de 75 °C o mayor y de 100 °C o menor 1,1 veces o más y 1,8 veces o menos en la dirección longitudinal;
- (b) una etapa de tratamiento térmico intermedio de tratar térmicamente la película después del estiramiento longitudinal a una temperatura de 110 °C o mayor y de 150 °C o menor durante 5 segundos o más y durante 30

segundos o menos en el estado de sostener los dos extremos en la dirección en anchura mediante clips en una rama tensora;

5 (c) una etapa de enfriamiento positivo de enfriar positivamente la película después del tratamiento térmico intermedio hasta que la temperatura de la superficie se convierte en una temperatura de 70 °C o mayor y de 90 °C o menor;

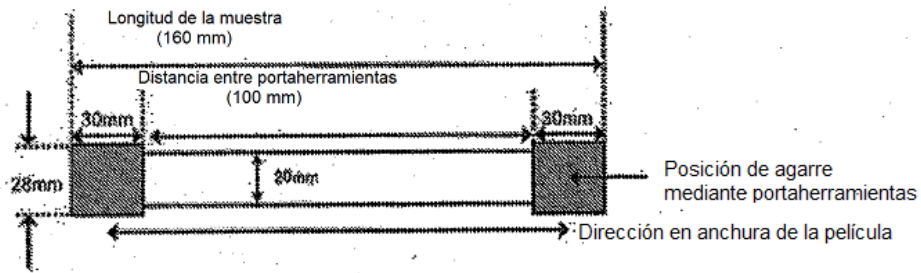
(d) una etapa de estiramiento transversal de estirar la película después del enfriamiento positivo a una temperatura de 65 °C o mayor y de 85 °C o menor 3,5 veces o más y 5,0 veces o menos en la dirección en anchura; y

10 (e) una etapa de tratamiento térmico final de tratar térmicamente la película después del estiramiento transversal a una temperatura de 80 °C o mayor y de 100 °C o menor durante 5 segundos o más y durante 30 segundos o menos en un estado de sostener los dos extremos en la dirección en anchura mediante clips en una rama tensora.

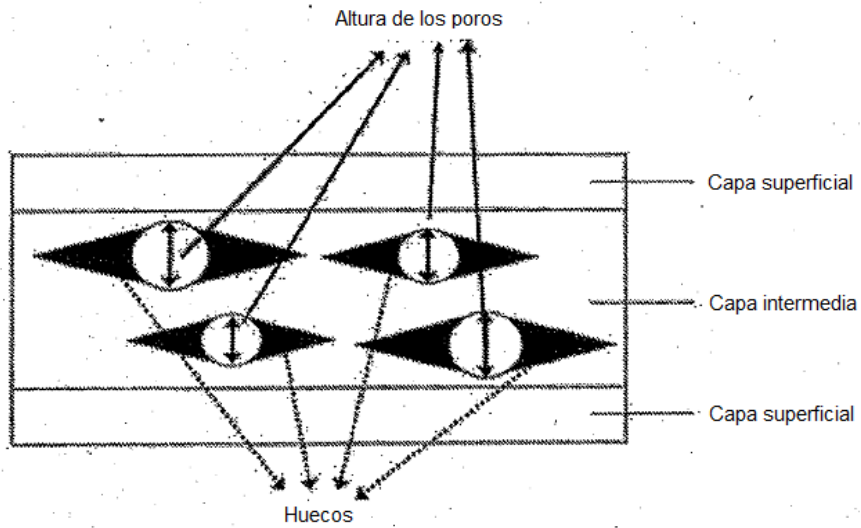
9. El procedimiento para producir una película de poliéster termorretráctil porosa de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende, además, la siguiente etapa (f):

15 (f) una etapa de extrusión de descargar una resina fundida bajo condiciones de que una velocidad de cizalla de un flujo polímero en boquillas en el momento de obtener la película no estirada es 100 s⁻¹ o mayor y una relación de estiramiento es 12 o mayor.

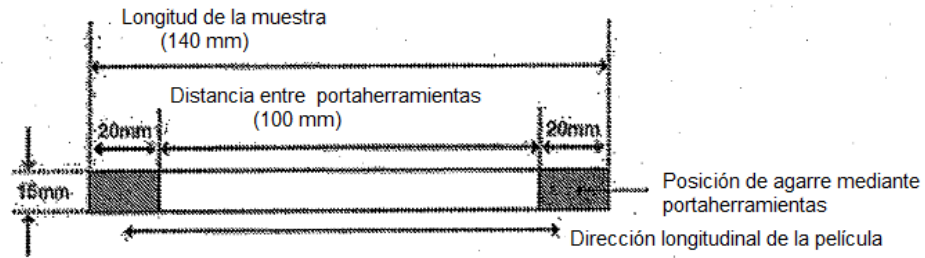
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

